

München 1960

Beitrag zur
Kenntnis der komplexen Bindung
Untersuchungen an Erbiumkomplexen

von

KARL SÖLLA

Beitrag zur Kenntnis der komplexen Bindung.

Untersuchungen an Erbiumkomplexen.

Inaugural-Dissertation

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

Eingereicht am 7. Juni 1960 von Karl Sölla



Referent: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960

Meinen Eltern gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsangabe.

I.	Einleitung	... S. 1
II.	Problemstellung	... S. 2
III.	Messungen und Ergebnisse	
III A.	Spektroskopische Untersuchungen	
III A 1.	Messmethode	... S. 3
III A 2.	Erbiumkomplexe	... S. 7
III A 3.	Lösungsmittelbeeinflussung des Spektrums des Erbiumacetylacetonkomplexes	... S. 23
III A 4.	Neodymkomplexe	... S. 25
III A 5.	Holmiumkomplexe	... S. 28
III A 6.	IR-Untersuchungen von Erbiumkomplexen	... S. 31
III B.	Bestimmung der Komplexitätskonstanten	
III B 1.	Methoden	... S. 33
III B 2.	Messung	... S. 38
III C.	Magnetische Messungen	
III C 1.	Messmethode und Darstellung der Komplexe	... S. 44
III C 2.	Messergebnisse	... S. 50
IV.	Diskussion	... S. 52
V.	Zusammenfassung	... S. 62
VI.	Literatur	... S. 64

I. Einleitung.

Die Seltenen Erden (SE) oder Lanthaniden umfassen im PSG das Lanthan und die darauffolgenden 14 Elemente. Sie haben die Elektronenkonfiguration $1(2 \dots 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ und sind im allgemeinen dreiwertig durch den Verlust der 5d und 6s Elektronen. Im Gange der SE Reihe erfolgt der Ausbau der 4f Schale mit 14 Elektronen, während die fünfte und die sechste Schale bei allen Lanthaniden den gleichen Bau aufweisen. Gleichlaufend mit dieser Auffüllung der 4f Schale tritt eine stetige Verminderung des Ionenradius auf, die Lanthanidenkontraktion. Da viele der physikalischen und praktisch alle chemischen Eigenschaften durch die äusseren Elektronen gegeben sind, weisen die SE untereinander eine weitgehende chemische Ähnlichkeit auf; dementsprechend waren auch ihre Trennung und Reindarstellung in der Vergangenheit mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Die Elektronen der 4f Schale werden durch die darüberliegenden vollständigen 5s und 5p Schalen vor dem Einfluss benachbarter Ionen weitgehend abgeschirmt und sind für die chemischen Eigenschaften fast bedeutungslos. Auf Termübergänge innerhalb des 4f Niveaus sind dagegen die sehr linienreichen und scharfen Absorptionsspektren der Lanthaniden zurückzuführen⁽²⁾. Es zeigte sich nun, dass diese Absorptionsspektren durch die SE Ionen umgebende Ionen oder Molekel gewisse Veränderungen erfahren können, wobei die zu beobachtenden Term aufspaltungen charakteristisch sind für die sie hervorrufenden Ionen oder Molekel. Das Absorptionsspektrum kann also so als Indikator dienen für den Bindungszustand des Erdenions und für die Art der auf dasselbe wirkenden Kräfte, insbesondere bei in die 4f Schale eingreifender Bindung, wie sie in Komplexen vorliegen kann.- Ebenso zeigt auch der auf die 4f Elektronen zurückzuführende Paramagnetismus der Lanthaniden eine Beeinflussung durch die Felder umgebender Ionen oder Molekel, die sich in einer Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität äussert.

Diese Tatsachen räumen den SE unter den anderen Elementen eine gewisse Sonderstellung ein. Aufgrund der erwähnten Effekte ist es hier möglich, Veränderungen in der Elektronenhülle direkt zu beobachten und zu verfolgen und im Falle der magnetischen Effekte auch quantitativ zu erfassen und dadurch Einblick in die Bindungsverhältnisse und den Bindungscharakter zu gewinnen. Die

Lanthaniden bieten so mithin ideale Voraussetzungen zur Lösung von Bindungsfragen, und es lag nahe, mit ihnen als Komplexsonden allgemeine komplexchemische Probleme anzugehen.

Das Komplexbildungsvermögen der Lanthaniden war bereits Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen. Holleck und Mitarbeiter⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ konnten auf Grund polarographischer und spektroskopischer Untersuchungen für einige Komplexe der SE, vorzugsweise des Nd, Sm und Eu mit Aminopolyessigsäuren (APE), Aussagen über die Stabilitätsbereiche machen und die Komplexitätskonstanten ermitteln. Schwarzenbach, der mit Mitarbeitern die Metallkomplexe von Polyaminen und APE in zahlreichen Veröffentlichungen⁽³⁾ behandelt hatte, bestimmte zusammen mit Wheelwright und Spedding⁽⁷⁾ polarographisch und potentiometrisch auch die Stabilitätskonstanten einer Reihe von SE Komplexen mit Äthylendiamintetraessigsäure und o-Cyclohexandiamintetraessigsäure. Neuere Untersuchungen von Holleck und Liebold⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ befassten sich eingehend mit den Komplexen des Nd.

II. Problemstellung.

Die Eigenschaften der SE sind im allgemeinen aperiodischer Natur; sie ändern sich stetig im Gang der SE Reihe, wie die Lanthanidenkontraktion und die Abnahme der Basizität der Oxyde und Hydroxyde mit steigendem Atomgewicht. Einige Eigenschaften jedoch zeigen eine gewisse Periodizität, die es sogar rechtfertigt, die Lanthaniden in ein Periodensystem einzuordnen. Zu diesen Eigenschaften, die einen periodischen Verlauf zeigen, zählen Wertigkeit, Atomvolumen und besonders der Paramagnetismus, der bei den SE auf die 4f Elektronen zurückzuführen ist. Bei komplexer Bindung der Lanthaniden ist nun ein Eingreifen von kovalenten Bindungsanteilen in die 4f Schale anzunehmen, das sich in einer Beeinflussung des Paramagnetismus erkennen lassen müsste. Diese zu erwartende Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität bei Komplexbindung war auch bei Untersuchungen an Nd Komplexen eindeutig festgestellt worden.

Die Stärke der paramagnetischen Suszeptibilität durchläuft im Gang der SE Reihe zwei durch ein Minimum beim Gd getrennte Maxima, von denen das erste beim Nd, das zweite, grössere bei Dy und Ho, bzw. Er liegt. Aus diesem Grunde war bei den letztgenannten Lanthaniden im Vergleich zum Nd eine Vergrösserung der magnetischen

Effekte bei Komplexbildung wahrscheinlich, und es sollten deshalb an Komplexen des Er mit APE und anderen organischen Komplexbildnern die Bindungsverhältnisse untersucht werden. Dazu war es erforderlich, die Stabilitätsbereiche und die Zusammensetzung der Komplexe mittels spektroskopischer Methoden festzulegen und in den so ermittelten Bereichen die Stabilitätskonstanten der Komplexe zu bestimmen. Mit magnetischen Messungen, falls möglich, auch mit IR-spektroskopischen Untersuchungen sollte dann versucht werden, einen Einblick in die Natur des Bindungscharakters, in die Zusammensetzung der komplexen Bindung aus elektrovalenten und kovalenten Anteilen zu gewinnen und weiterhin Aussagen über das Verhältnis von Bindungscharakter und Komplexitätskonstante zu machen. Zu Vergleichszwecken sollten ferner noch einige Messungen an Nd und Ho Komplexen durchgeführt werden.

III. Messungen und Ergebnisse.

III A. Spektroskopische Untersuchungen.

III A 1. Messmethode.

Die Lanthaniden besitzen charakteristische Absorptionsspektren im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet, Elektronensprungspektren, die auf Termübergängen innerhalb des 4f Niveaus beruhen. Diese Absorptionsspektren treten als scharfe Linien in Erscheinung, da die Übergänge im 4f Niveau durch die Elektronen der fünften und sechsten Schale stark abgeschirmt werden. Bei Komplexbildung legen sich die Komplexbildner als Liganden um das als Zentralion fungierende Lanthanidenion und bedingen so eine vom Liganden abhängige Deformation des elektrischen Feldes des Zentralions, die sich in einer Verschiebung des Extinktionsmaximums und in der Aufspaltung der Linien erkennen lässt. Es ist deshalb zu erwarten, dass sich nicht nur die Absorptionsspektren verschiedener Komplexe, sondern auch die von Komplexen des gleichen Komplexbildners, aber verschiedener Zusammensetzung, an der Form der Linienaufspaltung erkennen lassen.

Die bisher verwendeten Methoden⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾ nahmen die Eingrenzung der pH Stabilitätsbereiche der Komplexe durch Beobachtung des Erdenpektrums mit einem Prismenspektrographen vor, wobei bei der Aufnahme, durch Vorschalten einer logarithmischen rotierenden Blende vor den Spalt des Spektrographen, auf der Platte das Spektrogramm

aufgenommen wurde. Die hierbei erzielbare Auflösung ist sehr gut, allerdings sind die Aufspaltungsbilder etwas verwaschen und können Anlass zu unterschiedlicher Interpretation geben. Die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe wurde durch Vergleich der Extinktion einer empfindlichen Liniengruppe im Spektrum des Erdenions mit der Zusammensetzung der Komplexlösung durchgeführt, wobei die Konzentration des Erdenions gleichgehalten und variierende Mengen Komplexbildner zugegeben wurden. Vorausgesetzt wurde, dass nur solange eine Erhöhung der Extinktion der Liniengruppe eintritt, bis der Komplex vollausgebildet ist. Danach soll eine weitere Zugabe von Komplexbildner keine Extinktionserhöhung mehr bewirken.- Die Genauigkeit dieser Methode wird einmal durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse in der Lösung beeinflusst; unterschiedliche Mengen des Komplexbildners ergeben einen verschiedenen hohen Untergrund. Eine Zugabe von Komplexbildner im Überschuss, nach Ausbildung des Komplexes, wird allein schon durch die Anhebung des Untergrundes der Liniengruppe durch die Eigenabsorption des Komplexbildners eine Extinktionserhöhung bewirken. Weiterhin ist der Anstieg einer Bande, wobei der Ausdruck Bande hier für das Spektrogramm einer Liniengruppe verwendet wird, nie genau definiert, da die Erhöhung der Bandenextinktion natürlich auch mit einer Verbreiterung des Bandenfusses verbunden ist. Ausserdem treten an beiden Seiten der Bande meist unterschiedliche Erhöhungen der Flanken auf, sodass bei willkürlicher Annahme eines isosbestischen Punktes auf einer Seite der Bande, bei den meist geringen Extinktionsunterschieden in der Nähe der tatsächlichen Komplexzusammensetzung, diese Methode leicht zu Fehlschlüssen führt.

Es wurde deshalb nach einer Methode gesucht, die eindeutiger Aussagen zuließe. Und zwar wurde auf die Bestimmung der Bandenextinktion verzichtet und dafür die Verformung der Bande beobachtet. Als Annahme wurde vorausgesetzt, dass eine Verformung der Bande nur solange stattfindet, als sich der Komplex ausbildet, bzw. bei der Beobachtung der pH Abhängigkeit auch umbildet, während nach der vollständigen Ausbildung des Komplexes eine weitere Zugabe von Komplexbildner zu keiner weiteren Verformung der Bande mehr führen darf. Der durch Komplexbildnerüberschuss bedingte höhere Untergrund fällt nicht ins Gewicht, da nur die Art der Aufspaltung beobachtet wird.

Die Messungen wurden derart durchgeführt, dass die Erdenlösung etwa im Verhältnis 1:2 mit dem Komplexbildner versetzt und durch Zugabe von Lauge der pH Wert vom stark sauren bis ins stark alkalische Gebiet gebracht wurde, wobei in Abständen von etwa einem pH die Extinktionskurven aufgenommen wurden. Es liessen sich auf diese Weise sehr schön die pH Stabilitätsbereiche der einzelnen Komplexe eingrenzen. Im stark sauren Gebiet liegt oft das Spektrum des Erdenions vor, dann treten Umlagerungen auf, die als Überlagerungen des Erdenspektrums mit dem Komplexspektrum zu deuten sind, bis endlich das stabile Aufspaltungsbild des Komplexes auftritt, das innerhalb eines gewissen pH Bereiches unverändert bleibt. Im alkalischen Gebiet kann es dann wieder zu Umlagerungen kommen, die nun als Überlagerungen der Aufspaltungsbilder zweier im Gleichgewicht befindlicher Komplexe zu betrachten sind und die dann wieder abgelöst werden von dem stabilen Bild eines im alkalischen Bereich beständigen Komplexes. Die Höhe der Banden, also ihre Extinktion, kann bei den vorliegenden Messungen im Laufe einer Messreihe abnehmen, da mit einer Lösung bestimmter Erdenkonzentration begonnen wird und durch die Lauge- bzw. Säurezugabe eine Volumensvergrößerung erfolgt, wodurch die Konzentration des Erdenions abnimmt. Da jedoch nur die Form der Bande und ihre Aufspaltung interessiert, kann dieser Effekt vernachlässigt werden.- Die Bestimmung der Komplexzusammensetzung erfolgte durch Auswertung der Aufnahmen bei verschiedenen Mischungsverhältnissen innerhalb der vorher ermittelten Stabilitätsbereiche. Bei schrittweiser Erhöhung der Komplexbildnerkonzentration tritt eine stufenweise Ausbildung des Aufspaltungsbildes auf, die wieder zu den bei den pH abhängigen Messungen bereits beobachteten Aufspaltungsbildern führt, die durch weitere Erhöhung der Komplexbildnerkonzentration keine Veränderung mehr erleiden. Die Zwischenstufen sind hier durch Überlagerung des Erdenspektrums mit dem Komplexspektrum zu deuten.

Zur Messung selbst wurde ein automatisch registrierendes Quarzspektralphotometer Beckman Modell DK-1 verwendet. Das Gerät arbeitet nach dem Doppelstrahlverfahren mit rotierenden Halbspiegeln und schreibt direkt die Extinktion als Differenz Zwischen der Extinktion der Probenlösung und einer Vergleichslösung, wofür das Lösungsmittel, Wasser, genommen wurde. Durch Wahl kleiner Registriereschwindigkeiten konnte eine grosse Spreizung der Wellen-

längenskala und dadurch detailreiche Aufnahmen erzielt werden. Etwas nachteilig war, dass dieses Spektralphotometer mit einem Quarzprisma ausgerüstet ist, da ein Glasprisma im beobachteten Bereich eine bessere Auflösung ergeben hätte. Alle Aufnahmen wurden mit dem gleichen Gerät durchgeführt und die Gerätevariablen, wie u.a. Registriergeschwindigkeit, Verstärkung und Dämpfung waren bei allen Messungen gleich.

Es wurden die Komplexe des Erbiums mit folgenden Komplexbildnern untersucht:

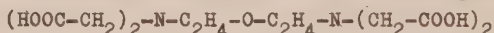
o-Cyclohexandiamintetraessigsäure (C)



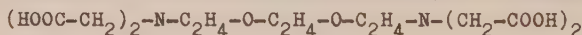
o-Phenylendiamintetraessigsäure (P)



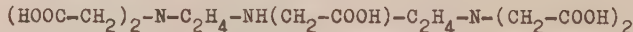
β,β'-Diaminodiäthyläther-N,N'-tetraessigsäure (D)



Äthylenglykol-bis-β-aminoäthyläther-N,N'-tetraessigsäure (E)



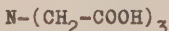
Diäthylentriaminpentaessigsäure (J)



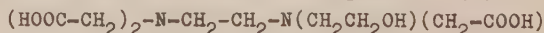
Äthylendiamintetraessigsäure (B)



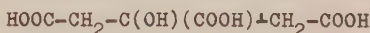
Nitrilotriessigsäure (A)



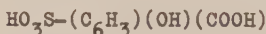
N-Oxyäthyläthylendiamintriessigsäure (O)



Zitronensäure (ZS)



Sulfosalicylsäure (SSS)



Weiterhin wurden die Komplexe des Nd und Ho mit Äthylendiamintetraessigsäure und o-Cyclohexandiamintetraessigsäure gemessen.

III A 2. Erbiumkomplexe.

Es zeigte sich, dass im Spektrum des Er die Bande zwischen 390 und 370 mp (Maximum bei 379.3 mp⁽¹¹⁾) am stärksten auf Veränderungen anspricht. Die Bande zwischen 540 und 510 mp (Maximum bei 523.5 mp⁽¹¹⁾) erwies sich als weniger empfindlich; die hier zu beobachtenden Aufspaltungserscheinungen waren sowohl in der Anzahl, als auch im Ausmass geringer. Zur Einengung der durch die pH Werte gegebenen Stabilitätsbereiche wurde deshalb nur die Bande zwischen

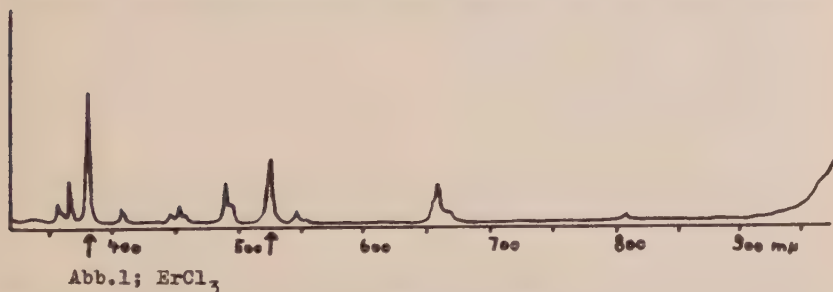


Abb.1; ErCl_3

390 und 370 mp herangezogen, während zur Eingrenzung der Komplexzusammensetzung zusätzlich noch die Bande zwischen 540 und 510 mp beobachtet wurde. Es ergaben sich jedoch, wie zu erwarten, in allen Fällen gleichlaufende Veränderungen an beiden Banden. Die restlichen Banden geringerer Extinktion im Spektrum des Er zeigen zum Teil schwächere Aufspaltungserscheinungen, zum Teil konnten mit dem verwendeten Spektralphotometer überhaupt keine Veränderungen festgestellt werden.

Er - C

Aus der mit dem doppelten Komplexbildnerüberschuss versehenen ErCl_3 Stammlösung (0.05m) fiel etwa bis pH 2.5 die Komplexbildnersäure aus. Ab pH 3 waren dann Aufspaltungen zu beobachten (Abb.2); und zwar bleibt das bei pH 3.2 zu beobachtende Aufspaltungsbild unverändert bis pH 8, lässt also auf einen beständigen Komplex im sauren Gebiet schliessen. Bei pH 8.8 beginnt dann eine Umlagerung des Aufspaltungsbildes, aus der sich eine völlig anders geartete Aufspaltung entwickelt, die bei pH 12 vollausgebildet ist und sich auch bei höheren pH Werten nicht mehr verändert. Die Stabilität dieses alkalischen Komplexes ist so gross, dass er durch Laugen zu-

gabe nicht zerstört werden kann.-

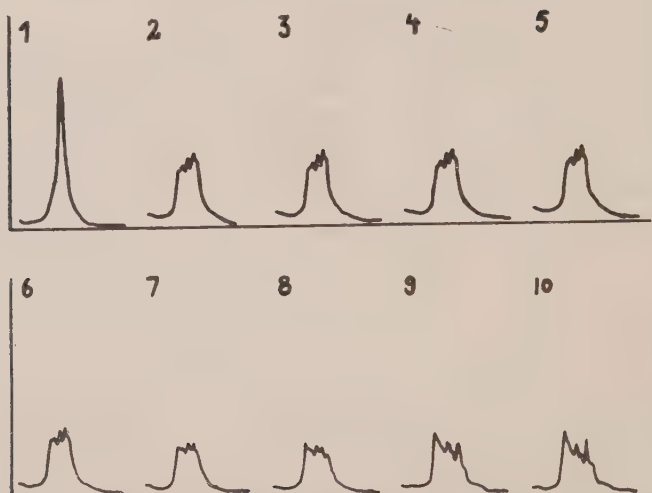


Abb.2; 1) ErCl_3 , 2) Er-C 1:2, pH 3.2, 3) 4.1, 4) 5.9, 5) 8.0, 6) 9.6, 7) 10.2, 8) 10.7, 9) 11.3, 10) 12.0;

Zur Feststellung der Komplexzusammensetzung wurden die verschiedenen Mischungsverhältnisse im sauren und alkalischen Gebiet untersucht. Bei pH 4 (Abb.3) zeigt sich eine schrittweise Ausbildung der Aufspaltungserscheinungen, die beim Mischungsverhältnis 1:1 voll ausgebildet sind und das gleiche Bild zeigen, das bereits im Rahmen der pH Eingrenzung über einen grösseren Bereich zu beobachten war. Bei weiterer Komplexbildnerzugabe tritt keine Veränderung mehr auf, es ist also ein 1:1 Komplex im sauren Gebiet anzunehmen.

Zur Identifizierung des alkalischen Komplexes wurden die Mischungsverhältnisse bei pH 12.2 verändert. Unter dem Verhältnis 1:0.75 konnte keine Aufnahme gemacht werden, da das ausgefallene Hydroxyd eine zu starke Trübung der Lösung verursachte. Beim Verhältnis 1:0.75 sind bereits alle Einzelheiten des Aufspaltungsbildes angedeutet, die Extinktion erhöht sich jedoch noch, bis beim Verhältnis 1:1 ein Bild erscheint, das sich bei weiterer Komplexbildnerzugabe nicht mehr verändert und auf einen 1:1 Komplex im

alkalischen Gebiet schliessen lässt (Abb.4).

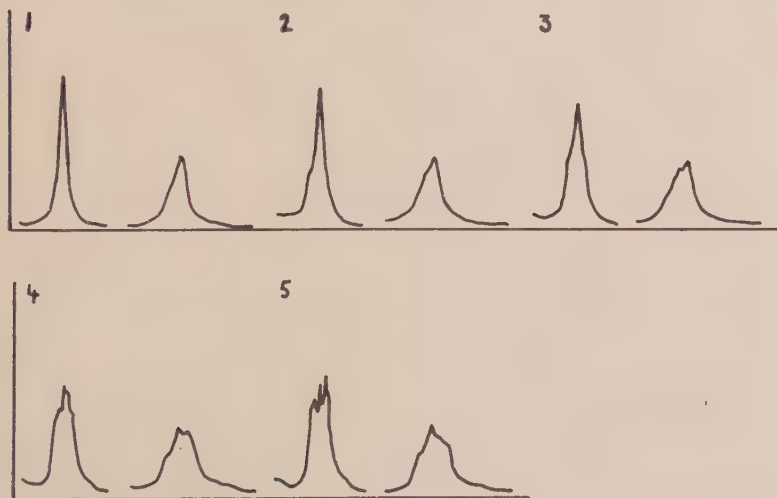


Abb.3; Er-C, pH 4; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :1.12;

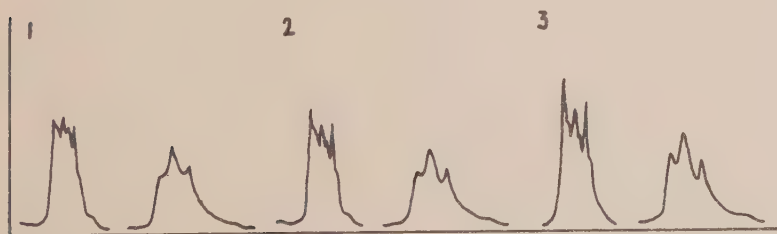


Abb.4; Er-C, pH 12.2; 1) 1:0.75, 2) 1:0.87, 3) 1:1, :1.12;

Er - P

Die Komplexlösung, in der der Komplexbildner P im doppelten Überschuss vorliegt, zeigt bei pH 1 eine Zwischenstufe, bei pH 1.5 liegt jedoch bereits das Aufspaltungsbild vor, das bis pH 10 erhalten bleibt. Dann tritt eine Umlagerung ein, die aber zu keinem beständigen Bild mehr führt (Abb.5). Es lag nahe, wie bei C, auch

hier einen alkalischen Komplex zu vermuten. Nach der Art der Aufspaltungserscheinungen (pH 11.9) wäre ein Komplex im alkalischen Gebiet nicht unwahrscheinlich; sein Existenzbereich wäre jedoch

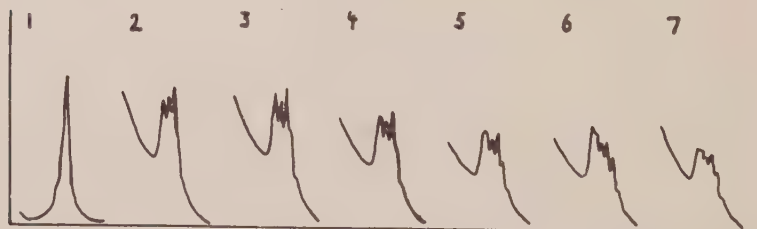


Abb.5; Er-P, 1:2; 1) ErCl_3 , 2) pH 1.0, 3) 1.5 - 9.3, 4) 10.0, 5) 10.9, 6) 11.9, 7) 12.7;

Sehr schmal, da bereits bei pH 12.7 wieder eine Umformung eingetreten ist. Er liess sich jedoch nicht eingrenzen, sodass hier nur mit einem im sauren und alkalischen Gebiet beständigen Komplex zu rechnen ist. Bei pH 12.7 erfolgt nach kurzem Stehen die Ausfällung des Erbiumhydroxyds. Da die im stark alkalischen Bereich zu beobachtenden Bilder sich nicht als Überlagerungen des stabilen Komplexes deuten lassen, scheint sich jedoch der Übergang vom oben-erwähnten Komplex zur Hydroxydausfällung über nicht fassbare Hydroxykomplexe mit schwächerer komplexer Bindung zu vollziehen.

Bei der Veränderung der Mischungsverhältnisse bei pH 5 (Abb.6) zeigt sich eine stufenweise Entwicklung des Bildes, das beim Verhältnis 1:1 voll ausgebildet ist.- Bei pH 9.4 wurde ebenfalls die Komplexzusammensetzung überprüft (Abb.7); unter dem Verhältnis 1:1 fiel das Hydroxyd aus, das ab 1:1 zu beobachtende Bild veränderte sich nicht mehr. Der steile Anstieg an der einen Flanke der Bande rührt von der Eigenfarbe des Komplexbildners her. Die reine Komplexbildnerlösung ist intensiv gelb gefärbt, bei Zugabe der Erbiumlösung geht der Farbton in bräunlich über. Die Intensität der Färbung steigt mit der zunehmenden Komplexbildnermenge und bedingt so die steigende Extinktion. Die bei pH 5 und pH 9.4 auftretenden Bilder sind jedoch gleich, es existiert also nur ein 1:1 Komplex zwischen pH 1.5 und pH 10.-

Auffallend ist die Ähnlichkeit des prinzipiellen Aufbaus der Bandenaufspaltungen zwischen den Komplexen der C und P. Die Komplexe,

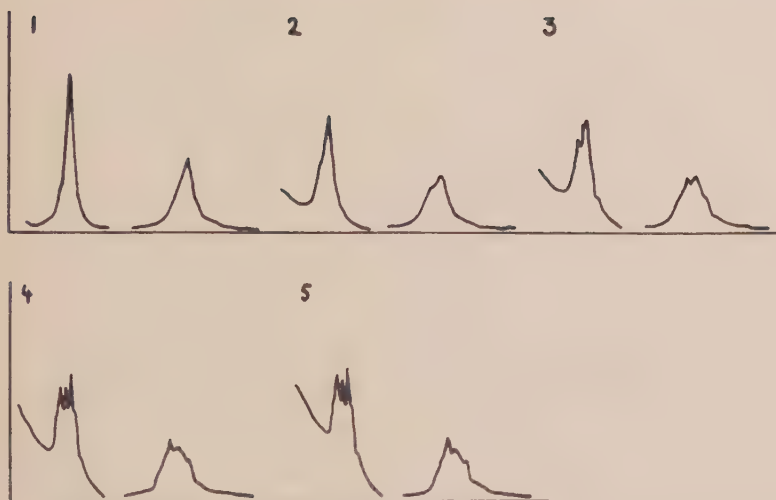


Abb.6; Er-P, pH 5; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :1.5;

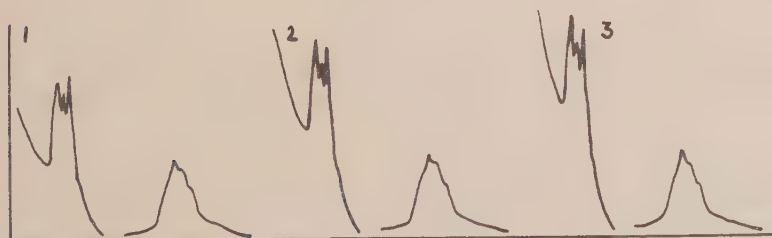


Abb.7; Er-P, pH 9.4; 1) 1:1, 2) 1:1.5, 3) 1:2;

die an Hand Stuart-Briegleb'scher Kalotten dargestellt wurden, lassen eine mehr oder minder ausgebildete oktaedrische Anordnung der Liganden annehmen oder etwa derart, dass sich die vier Sauerstoffatome in einer Ebene über dem Zentralatom anordnen, während die zwei Aminostickstoffe auf einer darunterliegenden Ebene mit ihren freien Elektronenpaaren herantreten. Unter den Stickstoffatomen liegt dann der Rest des Moleküls, der die Verbindung zwischen Ihnen darstellt, also im Falle der P der Benzolring, bei der C der

Cyclohexanrest, beide in ortho-Stellung mit den Stickstoffen verbunden. Durch die Ähnlichkeit der beiden Ringe wird offenbar ein etwas übereinstimmendes Feld um die Zentralionen gebildet, wobei sich diese Übereinstimmung in einer gewissen Ähnlichkeit der Aufspaltungserscheinungen zu erkennen gibt. Der geringeren Stabilität des P Komplexes trägt die Tatsache Rechnung, dass bei ihm im stark alkalischen Gebiet Hydroxydausfällung eintritt.

Er - D

Im stark sauren Gebiet bei pH 1.7 liegt hier noch das unveränderte Erbiumspektrum vor (Abb.8). Das bei pH 3.1 vorhandene Bild bleibt bis pH 11.0 in der gleichen Form erhalten, dann zeichnet sich wieder eine Umlagerung ab, zur gleichen Zeit beginnt jedoch

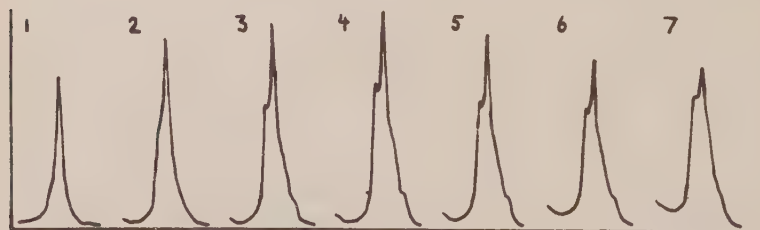


Abb.8; 1) ErCl_3 , 2) Er-D, 1:2, pH 1.7, 3) 2.0, 4) 3.1 - 9.0, 5) 10.0, 6) 11.0, 7) 12.0;

schon das Hydroxyd auszufallen. Die Untersuchung des Mischungsverhältnisses des zwischen pH 3 und pH 11 stabilen Komplexes bei pH 6 ergab beim Verhältnis 1:1 wieder das bereits oben aufgetretene beständige Bild (Abb.9).

Er - E

Im stark sauren Gebiet fällt hier bei der Zusammensetzung 1:2 der Komplexbildner aus, das Spektrum zeigt die unveränderte Erbiumbande (Abb.10). Die bei pH 3.2 vollausgebildete Aufspaltung bleibt dann unverändert bis pH 8.9. Etwa bei pH 9.2 erfolgt die Ausfällung des Hydroxyds. Verändert man die Komplexzusammensetzung bei pH 7 (Abb.11), dann zeigt sich wieder eine schrittweise Ausbildung des bereits oben beobachteten Bildes, das beim Verhältnis 1:1 voll

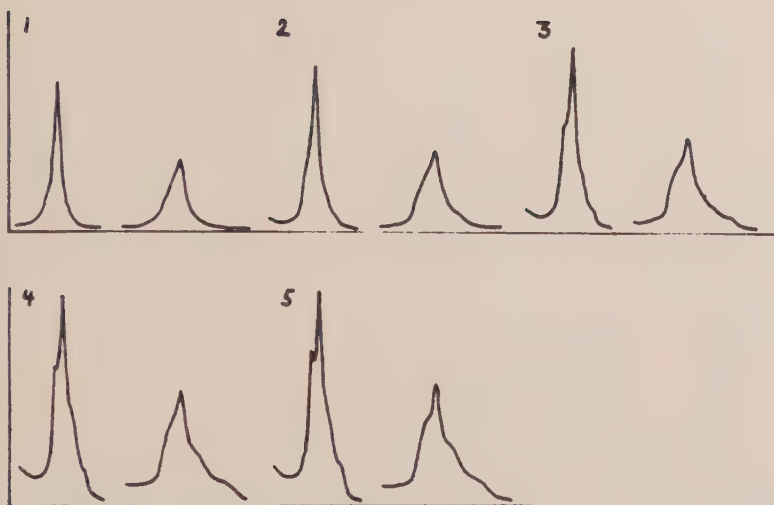


Abb.9; Er-D, pH 6.0; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :1.12;

entwickelt ist und sich bei weiterer Komplexbildnerzugabe nicht mehr ändert. Es ist also hier ein stabiler 1:1 Komplex zwischen pH 3 und pH 8.9 vorhanden.

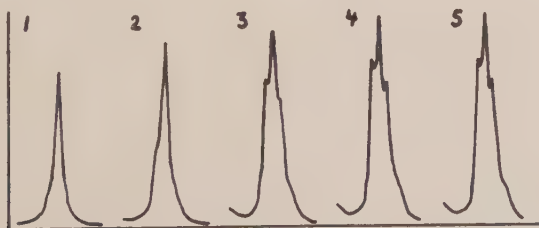


Abb.10; 1) ErCl_3 , 2) Er-E, 1:2, pH 1.5, 3) 2:1, 4) 3:2, 5) 4:0 - 8.9;

Eine gewisse Ähnlichkeit ist zwischen den Aufspaltungsbildern der Komplexe der E und D festzustellen. Als Charakteristikum zeigen beide Komplexbildner das Vorhandensein von Äthersauerstoff als Ket-tenglied zwischen den Aminostickstoffen. Wie sich aus den später

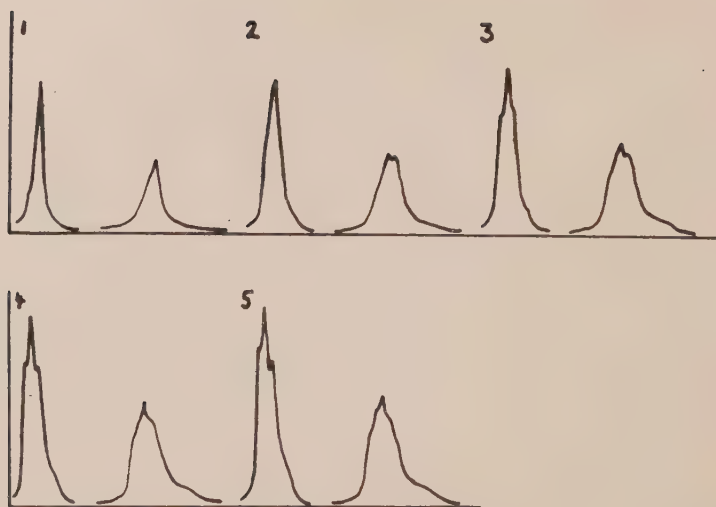


Abb.11; Er-E, pH 7; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :2;

durchgeführten magnetischen Messungen ergibt, beteiligt sich auch der Kettensauerstoff mit den freien Elektronenpaaren an der komplexen Bindung, sodass zwar daraus eine verschieden gestörte Symmetrie um das Zentralion resultiert, aber doch eine schwache Ähnlichkeit der Aufspaltungserscheinungen zu beobachten ist. Der unterschiedlichen Stabilität der Komplexe entsprechend, fällt im Er-E Komplex das Hydroxyd bereits bei pH 9 aus, während der Er-D Komplex erst bei pH 11 zerstört wird.

Er - J

Der Komplexbildner J, der sich durch das Vorhandensein von fünf Azetatgruppen von den anderen APE unterscheidet, zeigt beim Mischungsverhältnis 1:2 bereits bei pH 1.5 eine recht stark ausgebildete Aufspaltung (Abb.12). Ab pH 2.6 ändert sich dann das Bild nicht mehr, es tritt auch im stark alkalischen Gebiet keine Hydroxydausfällung ein. Abb.13 lässt erkennen, dass beim Verhältnis 1:1 das bereits von oben bekannte Bild wieder erscheint, es ist also ein im sauren und alkalischen Gebiet beständiger 1:1 Kom-

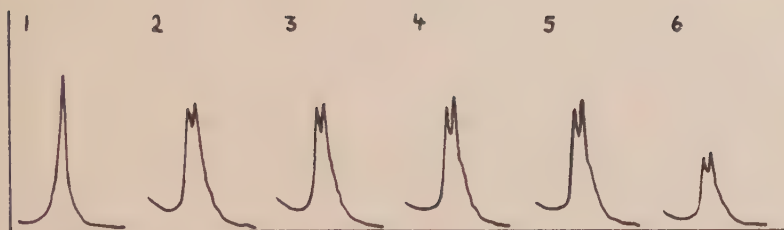


Abb.12; 1) ErCl_3 , 2) Er-J , 1:2, pH 1.5, 3) 2.6, 4) 5.6, 5) 8.4, 6) 12.5;

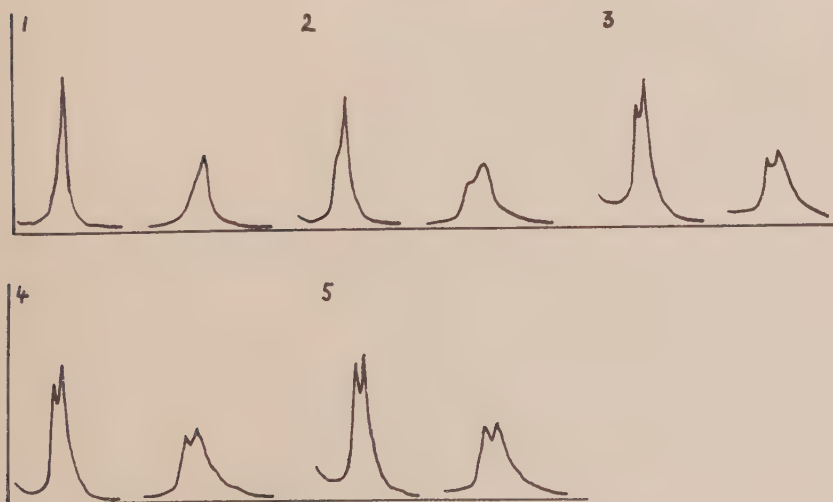


Abb.13; Er-J , pH 6; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :2;

plex anzunehmen.- Die fünfte Azetatgruppe trägt demnach nicht zur Komplexbindung bei; sie kann, in dem weiter oben bereits beschriebenen Kalottenmodell, als unter den Aminostickstoffen in Traubenform abstehend gedacht werden. Eine Beteiligung der fünften Azetatgruppe an der Bindung wäre zwar denkbar, es wären dann drei je ein Erdenion umfassende Komplexbildnermolekel mit der fünften Azetatgruppe zu einem zentralen Erdenion hin anzunehmen, für diese kompli-

zierte Anordnung ist jedoch die Bildungswahrscheinlichkeit so klein, dass sie nicht existiert. Der spektroskopische Befund hätte in diesem Fall einen 4:3 Komplex ergeben müssen.

Er - B

Eine stark alkalische Er-B Komplexlösung (1:2) wurde schrittweise angesäuert (Abb.14). Bei pH 12.8 wird der vorliegende Komplex

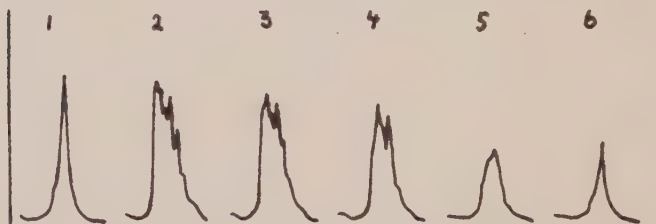


Abb.14; 1) ErCl_3 , 2) Er-B, 1:2, pH 12.1, 3) 11.1, 4) 10.0 - 2.0, 5) 1.0, 6) 0.5;

zerstört und das Erbiumhydroxyd fällt aus. Ein ausgeprägtes Bild bei pH 12.1 lässt einen beständigen Komplex annehmen, der allerdings nur über einen kleinen pH Bereich existent sein kann, denn bei pH 11.1 ist bereits wieder eine Umlagerung zu beobachten, die bei pH 10 wieder zu einem stabilen Bild führt, das dann bis pH 2 unverändert bleibt. Bei pH 1 lässt sich eine starke Rückbildung der Aufspaltungserscheinungen erkennen, während bei pH 0.5 die reine Erbiumbande vorliegt und nach kurzem Stehen der Komplexbildner ausfällt.

Die Untersuchung der Komplexzusammensetzung bei pH 5 (Abb.15) zeigt wieder eine schrittweise Entwicklung der Aufspaltung, die beim Verhältnis 1:1 einen Endstand erreicht und bei Komplexbildnerüberschuss keine Veränderung mehr erleidet, also einen stabilen 1:1 Komplex zwischen pH 2 und 10 annehmen lässt.

Mischungsveränderungen im alkalischen Bereich bei pH 12.3 (Abb.16) ergaben ebenfalls eine schrittweise Änderung der Aufspaltung bis zum Mischungsverhältnis 1:1 und darüber ein stabiles Bild, sodass auch ein um pH 12 existenter 1:1 Komplex anzunehmen ist.

Eine bei analogen Messungen mit Nd gefundene Ähnlichkeit der

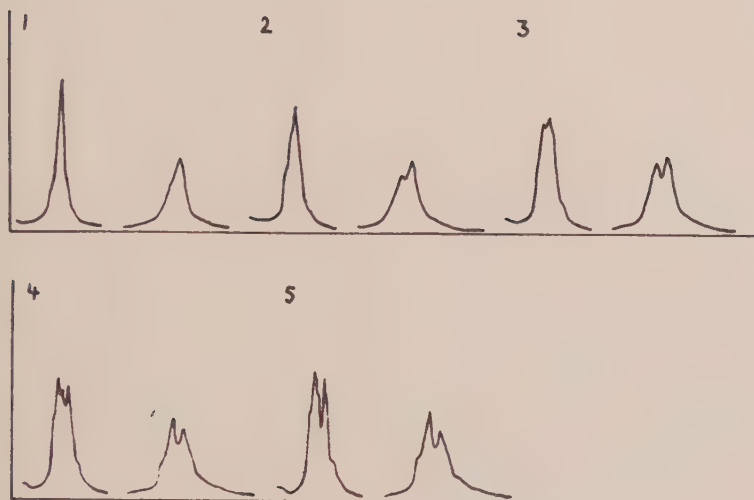


Abb.15; Er-B, pH 5; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :1.12;

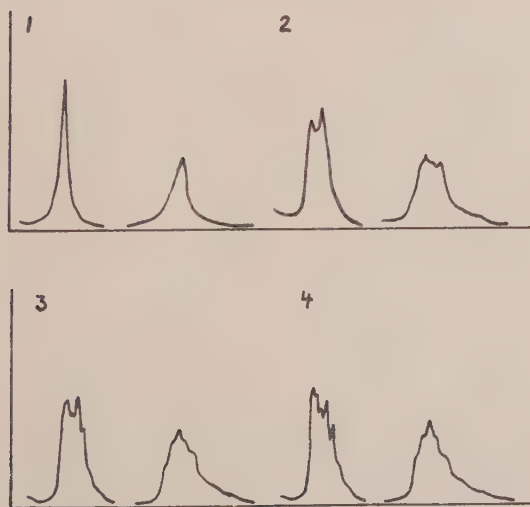


Abb.16; Er-B, pH 12.3; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.5, 3) 1:0.75, 4) 1:1, :1.12;

Aufspaltungsbilder der B und C Komplexe konnte hier nicht bestätigt werden.

Er - A

Die beobachtete Erbiumbande zeigt hier nur verhältnismässig schwache Veränderungen. Bei pH 5 hat die Aufspaltung den maximalen

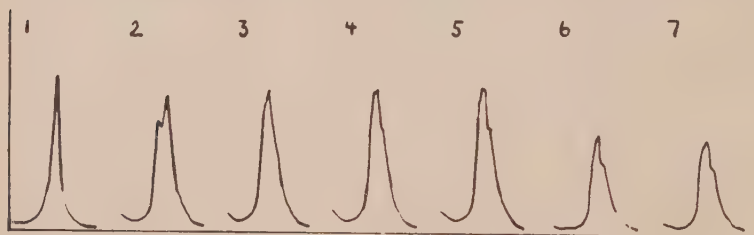


Abb.17; 1) ErCl_3 , 2) Er-A, 1:2, pH 1.5, 3) 2.6, 4) 3.2, 5) 5.0 - 9.3, 6) 10.3, 7) 11.4;

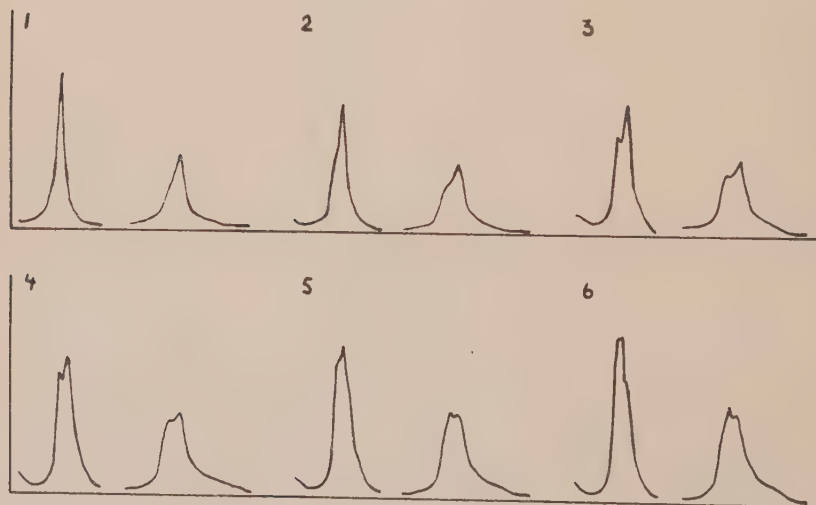


Abb.18; Er-A, pH 5.4; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:1, 5) 1:1.25, 6) 1:1.5, :2, :4;

Wert erreicht, der bis pH 9.3 bleibt (Abb.17). Bei weiterer Laugen-

zugabe verflacht die Bande und bei pH 11 fällt dann das Erbiumhydroxyd aus.

Die Aufnahme der verschiedenen Mischungsverhältnisse (Abb.18) zeigt sehr schön die Ausbildung der Aufspaltungserscheinungen und die gleichlaufende Verformung der beiden beobachteten Banden. Beim Verhältnis 1:1.5 ist die Endform erreicht, die auch durch grossen Komplexbildnerüberschuss nicht mehr beeinflusst wird. Der von pH 5 bis pH 9 beständige Komplex setzt sich also aus zwei Erbiumionen und drei Molekeln A zusammen, die Sechserkoordination bleibt dabei erhalten.

Er - O

Ebenfalls eine Triessigsäure ist der Komplexbildner O. Das Aufspaltungsbild ist bei pH 6 voll ausgebildet und ändert sich dann nicht mehr (Abb.19).

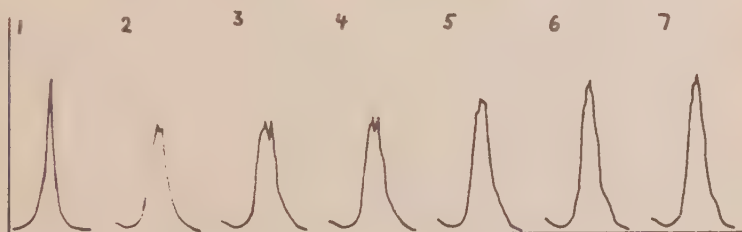


Abb.19; 1) ErCl_3 , 2) Er-O , 1:2, pH 1.5, 3) 2.3, 4) 3.4, 5) 4.4, 6) 5.3, 7) 6.1 - 10;

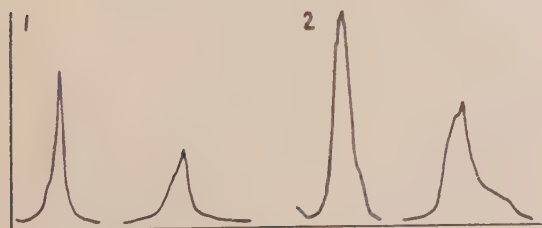


Abb.20; Er-O , pH 9.5; 1) ErCl_3 , 2) 1:1, :1.5, :2;

Mischungsverhältnisse unter 1:1 führen bei pH 9.5 zum Ausfällen

des Hydroxyds (Abb.20). Ab 1:1 ist das oben bereits aufgetretene Bild wiederzuerkennen. Die bei diesem Komplexbildner vorhandene OH-Gruppe wird erst über pH 6 in die Bindung einbezogen, es existiert deswegen hier also nur im alkalischen Gebiet ein 1:1 Komplex unter Erhaltung der Sechserkoordination.

Er - ZS

Auffallende Aufspaltungen zeigt die Erbiumbande des ZS Komplexes im sauren Gebiet (Abb.21). Bereits ab pH 1 verändert sich die Bande, jedoch erst bei pH 9 tritt ein stabiles Bild auf, das dann allerdings auch noch über pH 12.5 beständig ist.- Da die relativ

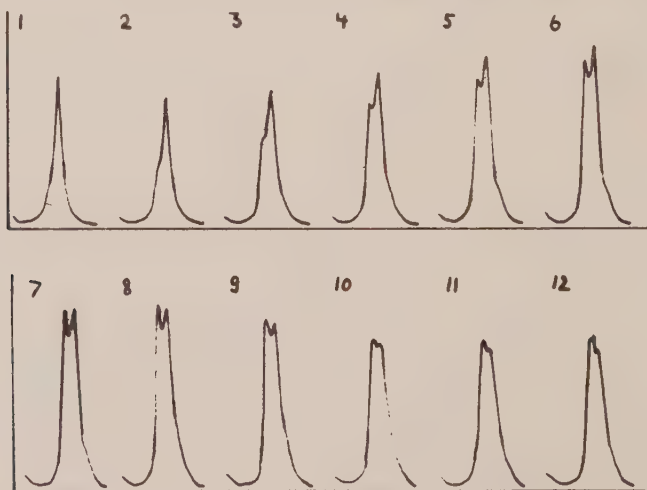


Abb.21; 1) ErCl_3 , 2) Er-ZS , 1:2, pH 1.0, 3) 1.7, 4) 2.3, 5) 2.9, 6) 3.6, 7) 5.0, 8) 6.0, 9) 7.0, 10) 7.8, 11) 8.5, 12) 9.0 - 12.5;

starken Aufspaltungen auf einen Komplex im sauren Gebiet hindeuten, wurden die Mischungsverhältnisse bei pH 5.3 untersucht. Es ergab sich jedoch eine kontinuierliche Änderung der Bandenaufspaltung, die zu keinem beständigen Bild führte (Abb.22).

Bei pH 9.5 tritt beim Verhältnis 1:1.5 das obige stabile Bild wieder auf und verändert sich auch bei Komplexbildnerüberschuss

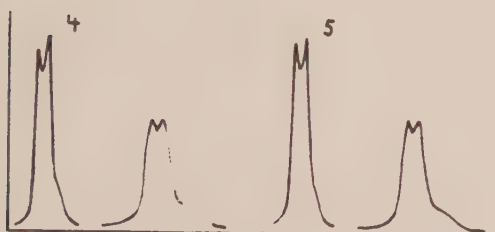
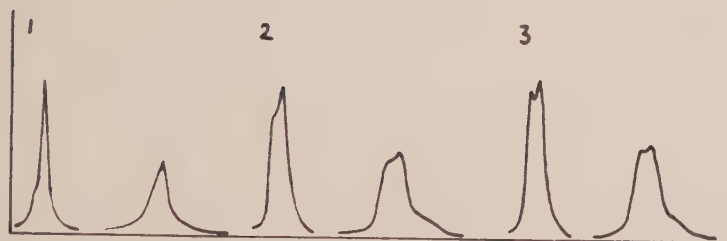


Abb.22; Er-ZS, pH 5.3; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.5, 3) 1:1,
4) 1:1.5, 5) 1:2;

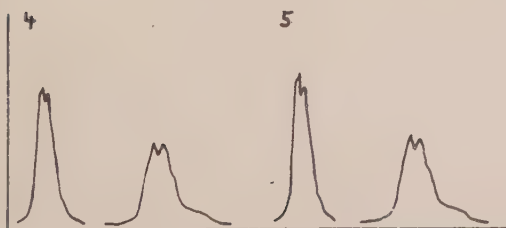
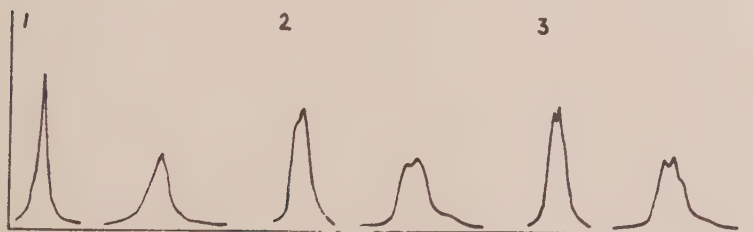


Abb.23; Er-ZS, pH 9.5; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.5, 3) 1:0.75,
4) 1:1, 5) 1:1.5, :2;

nicht mehr. Es existiert hier offensichtlich ebenfalls ein alkalischer 2:3 Komplex, d.h., dass neben den Carboxylgruppen auch die OH-Gruppe zur Bindung beiträgt und hier auf diese Weise ebenfalls die Sechserkoordination erhalten bleibt.

Er - SSS

Von allen Komplexen zeigen die Komplexe der SSS die grösste Extinktionserhöhung, sodass im Gegensatz zu den sonst verwendeten

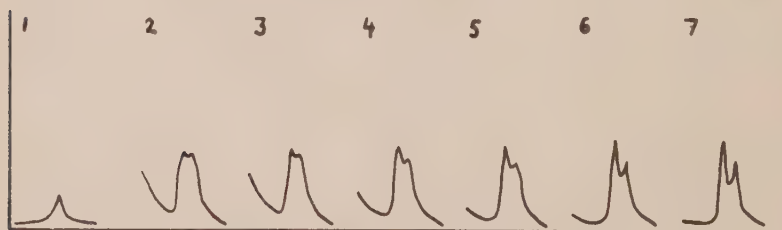


Abb.24; 1) ErCl_3 , 2) Er-SSS, 1:2, pH 6.0, 3) 6.5, 4) 7.0, 5) 8.0, 6) 9.0, 7) 10.0;

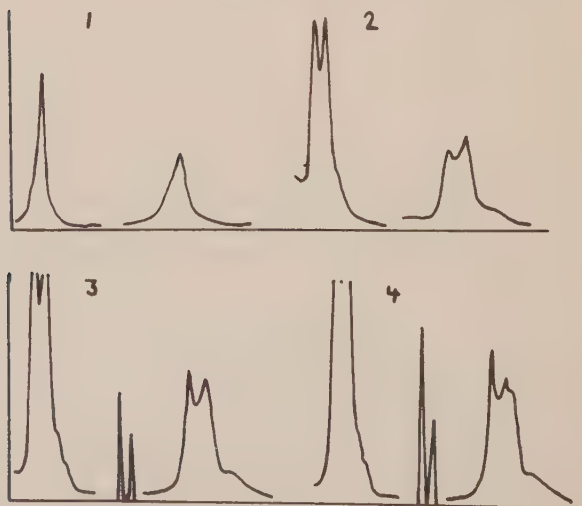


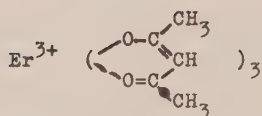
Abb.25; Er-SSS, pH 9.5; 1) ErCl_3 , 2) 1:0.5, 3) 1:1, 4) 1:1.5, :2, :3;

10 mm Küvetten, hier mit 2mm Küvetten gearbeitet werden musste. Nur zwischen pH 9 und pH 10 (Abb.24) waren die gleichen Aufspaltungen zu beobachten; bei pH 12 fiel das Erbiumhydroxyd aus.- Bei pH 9.5 tritt beim Mischungsverhältnis 1:1.5 ein Bild auf (Abb. 25), das sich auch bei höheren SSS Konzentrationen nicht mehr ändert, also einen 2:3 Komplex wahrscheinlich macht. Die Verhältnisse sind jedoch hier etwas undurchsichtig.

III A 3. Lösungsmittelbeeinflussung des Spektrums des Erbiumacetylacetonkomplexes.

Die vorausgehenden Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich bei den Erbiumkomplexen die Auswirkungen der Ligandenfelder auf das Feld des Zentralions an den sehr starken Änderungen des Absorptionsspektrums erkennen lassen. Es war nun auch zu vermuten, dass ebenfalls bei Lösungen der Komplexe in organischen Lösungsmitteln durch Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekeln eine Deformation des Feldes des Zentralions eintreten sollte, die sich dann ebenfalls in Veränderungen des Absorptionsspektrums erkennen lassen müsste. Im Gegensatz zu den durch Änderung der Ligandenfelder bedingten starken Beeinflussungen des Spektrums sind bei den vergleichsweise viel schwächeren Einflüssen, die von den Lösungsmittelmolekeln her zu erwarten sind, natürlich wesentlich schwächere Auswirkungen auf das Spektrum wahrscheinlich.

Die Verwendung eines der vorangehend untersuchten Komplexe war durch die schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht möglich. In früheren Messungen war deshalb bereits der sehr leicht in Lösung zu bringende Komplex mit Acetylaceton⁽¹³⁻¹⁶⁾ verwendet worden. Acetylaceton besteht aus zwei im Gleichgewicht vorliegenden Formen, der Keto- und Enolform, wobei die Enolisierung unter Wanderung eines H Atoms und Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. Im Rahmen dieser Keto-Enol-Tautomerie wird die Enolform begünstigt, sodass das flüssige Präparat zu 80% aus der Enolform besteht. Die enolisierte Form kann eine Metallbindung eingehen, indem die Enolgruppe nach Abspaltung des H Atoms eine elektrovalente Bindung eingeht, während die freien Elektronen des Ketosauerstoffs eine kovalente Bindung zum Metallion ausbilden. Mit einem Erbiumion reagieren demnach drei Molekel Acetylaceton, wobei die Sechserkoordination erhalten bleibt:



Diese Derivate der Enolform des Acetylacetons lassen sich nach Grinberg leicht durch Zufügen von Acetylacetone zu frisch-gefälltem Hydroxyd erhalten. Aus einer Suspension von $\text{Er}(\text{OH})_3$ und Acetylacetone geht das Hydroxyd leicht in Lösung und nach einigem Stehen fallen Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert und getrocknet werden.

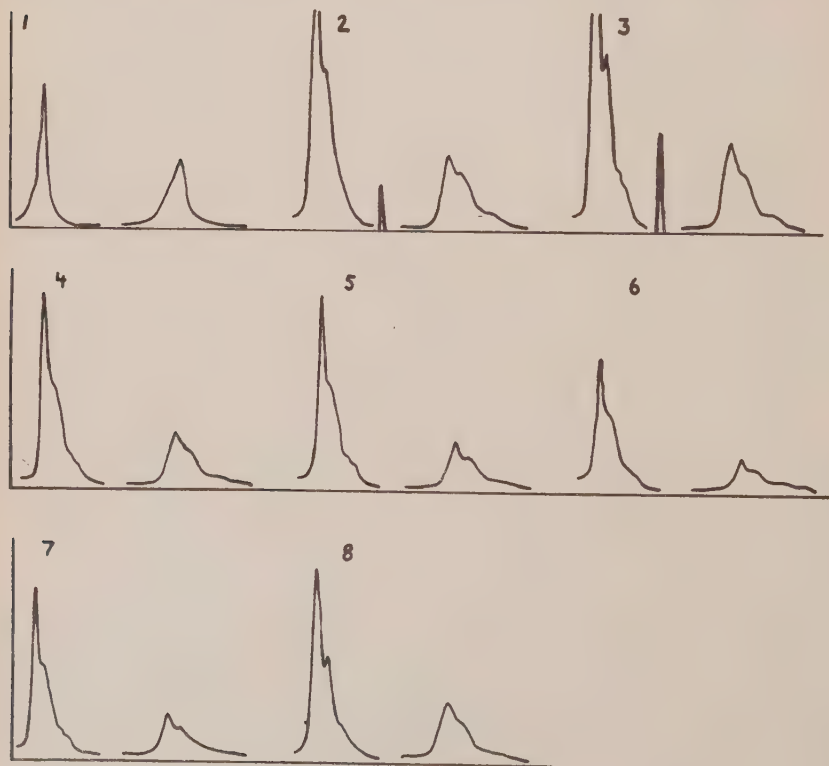


Abb. 26; 1) ErCl_3 , 2) Er -Acetylacetonekomplex in Methanol, 3) Benzol, 4) Aceton, 5) Toluol, 6) CS_2 , 7) CCl_4 , 8) Butanol;

Es lag nun nahe, die pH abhängige Veränderung des Spektrums des Er-Acetylacetonkomplexes in den verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Die in nichtwässrigen Lösungsmitteln gemessenen pH Werte stellen jedoch keine pH Werte im Sinne der Arrhenius'schen Theorie dar und sind untereinander auch nicht zu vergleichen; es wurde deshalb auf derartige pH Messungen verzichtet und lediglich die Veränderungen beobachtet, die das Spektrum der Er-Acetylacetonkomplexe durch die Lösungsmittel Methanol, Benzol, Aceton, Toluol, CS_2 , CCl_4 und Butanol erleidet (Abb.26). Es tritt in allen Fällen eine sehr starke Extinktionserhöhung und eine Verschiebung des Extinktionsmaximums der Bande nach kürzeren Wellenlängen hin ein. Die zu beobachtenden Aufspaltungen sind gering.

III A 4. Neodymkomplexe.

Die Komplexe des Nd mit den APE waren bereits Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die die Stabilität und die Zusammensetzung der Komplexe durch Verfolgen der Bandenextinktion klärten. Anhand der hier verwendeten Methode sollten diese Ergebnisse für die Komplexe der B und C bestätigt werden. Zur Beobachtung

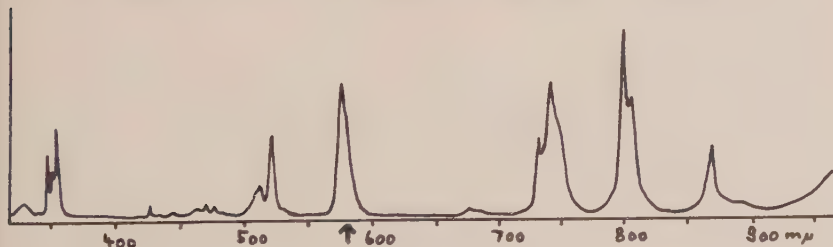


Abb.27; NdCl_3 ;

wurde hier die Liniengruppe bei 575 $\text{m}\mu$ verwendet, die bereits bei früheren Untersuchungen die deutlichsten und eindrucksvollsten Effekte gezeigt hatte.

Nd - B

Die Komplexlösung vom Mischungsverhältnis 1:2 zeigte von pH 3 ab eine schrittweise Entwicklung der Aufspaltungserscheinungen, die bei pH 7.7 eine Endform erreichten, die dann bis pH 11.6 erhal-

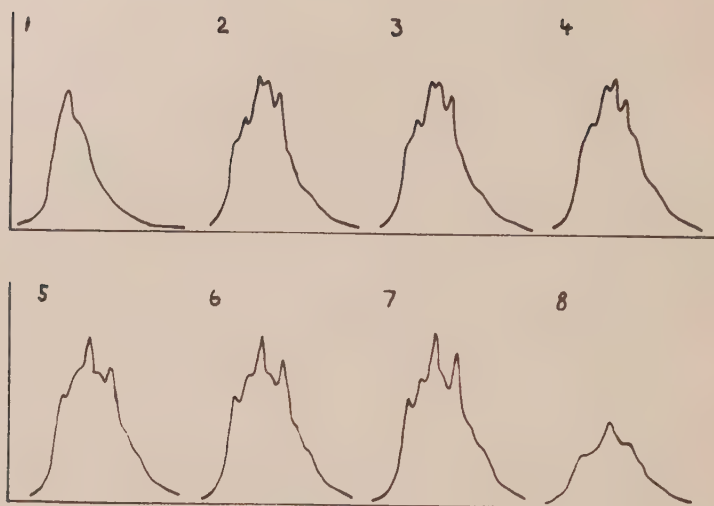


Abb.28; 1) NdCl_3 , 2) Nd-B , 1:2, pH 3.1, 3) 4.0, 4) 4.8, 5) 6.1, 6) 7.0, 7) 7.7 - 11.6, 8) 12.5;

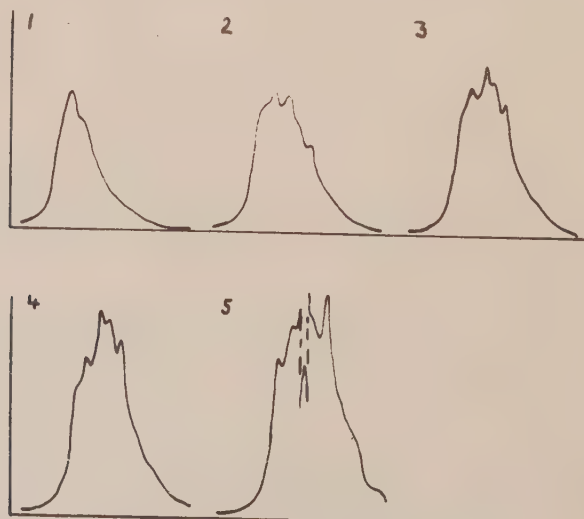


Abb.29; Nd-B , pH 9; 1) NdCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, 1:1.5, 1:2;

ten bleibt (Abb.28). Bei höheren pH Werten tritt eine Rückbildung der Aufspaltung ein, die Bande erscheint verflacht und verwaschen, was jedoch auch auf einen im stark alkalischen Gebiet beständigen Komplex hindeuten könnte. Eindeutig festzulegen ist aber nur ein Komplex im alkalischen Bereich.

Werden die Mischungsverhältnisse variiert (Abb.29), so tritt bei pH 9 unter dem Verhältnis 1:1 Hydroxydausfällung auf, sodass in diesen Fällen das Spektrum nur in der Nähe des Neutralpunktes beobachtet werden konnte. Die Bandenform entwickelt sich zu der bereits beobachteten Form hin, die Aufspaltungen sind bei 1:1 voll ausgebildet und verändern sich bei weiterer Komplexbildnerzugabe nicht mehr. Es ist also hier ein stabiler 1:1 Komplex anzunehmen.

Nd - C

Die Messung des Nd-C Komplexes ergab ein stabiles Aufspaltungsbild von pH 5.1 bis 9.6 (Abb.30). Bei pH 10.5 erfolgt eine leichte

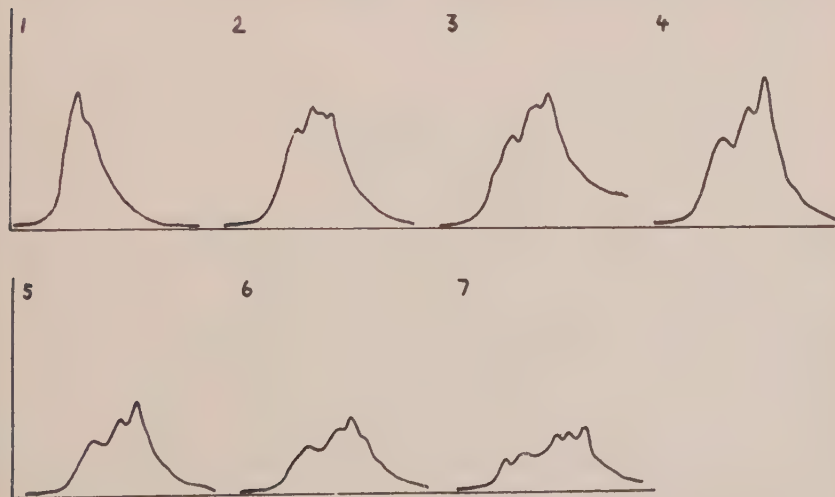


Abb.30; 1) NdCl_3 , 2) Nd-C, 1:2, pH 2.5, 3) 4.0, 4) 5.1 - 9.6, 5) 10.5, 6) 11.5, 7) 12.5;

Rückbildung und Verflachung des Bildes, die jedoch auf die Verdünnung der Lösung durch Laugenzugabe zurückzuführen ist. Bei pH 12.5

entwickelt sich wieder ein stabiles Bild, das auch bei höheren pH Werten erhalten bleibt. Die Ausfällung von Hydroxyd tritt nicht ein. Es sind also hier zwei unterschiedliche Komplexe bei pH 5 bis 12 und bei pH 12.5 anzunehmen.

Die Untersuchung der Mischungsverhältnisse bei pH 8 (Abb.31)

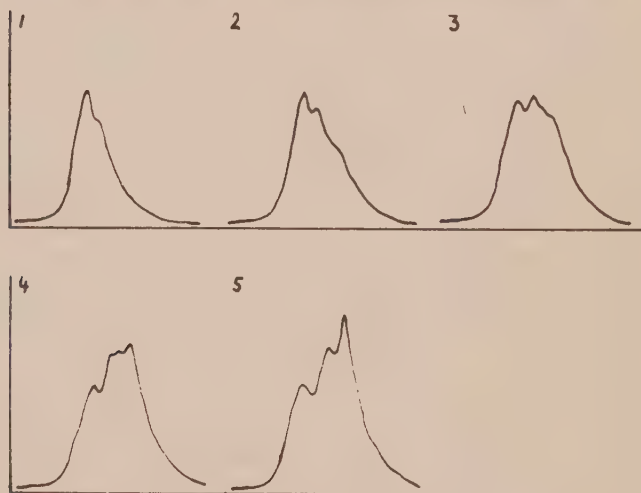


Abb.31; Nd-C, pH 8; 1) NdCl_3 , 2) 1:0.25, 3) 1:0.5, 4) 1:0.75, 5) 1:1, :2;

ergab ein ab Mischungsverhältnis 1:1 gleiches Bild. Unter 1:1 trat Hydroxydausfällung ein. Die bei früheren Untersuchungen mit einem Spektrographen festgestellte Ähnlichkeit der Aufspaltungen der Komplexe der B und C war nicht bei den Erbiumkomplexen und auch hier nicht zu beobachten.

III A 5. Holmiumkomplexe.

Im Absorptionsspektrum des Ho (Abb.32) waren bei Komplexbildung nur geringfügige Veränderungen zu erkennen. Die stärksten Verformungen, die jedoch wesentlich schwächer als die bei Er und Nd auftretenden sind, erlitten die Liniengruppen zwischen 565 mp und 530 mp und zwischen 375 mp und 355mp, die bei den folgenden Messungen beobachtet wurden.

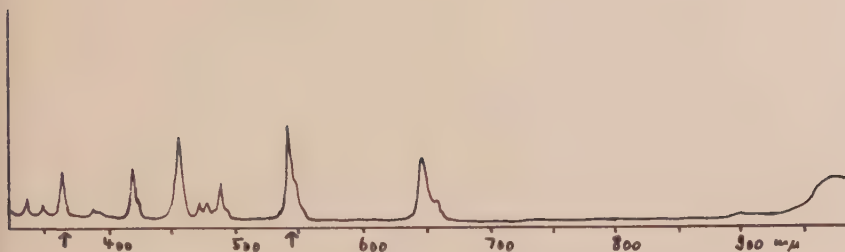


Abb. 32; HoCl_3 ;

Ho - B

Im stark sauren Gebiet fällt hier beim Mischungsverhältnis 1:2 der Komplexbildner aus; von pH 8 bis pH 11.8 ist dann das gleiche Aufspaltungsbild zu beobachten (Abb. 33).

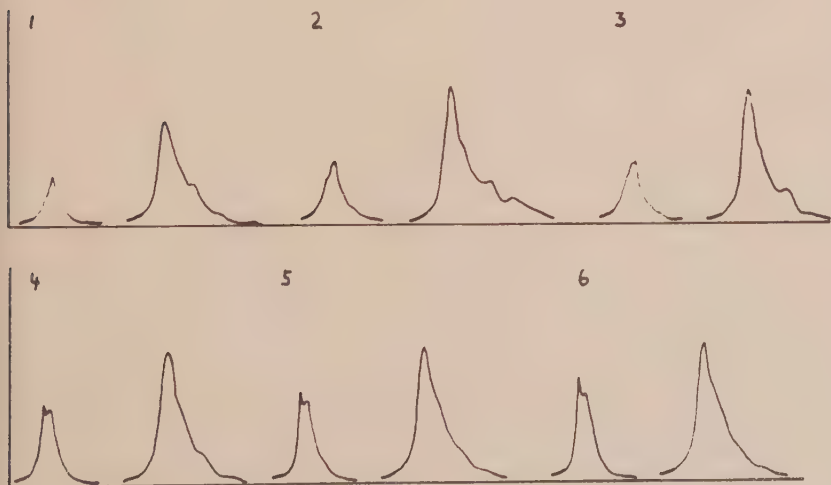


Abb. 33; 1) HoCl_3 , 2) Ho-B, 1:2, pH 2.3, 3) 4.4, 4) 6.3, 5) 7.2, 6) 8.3 - 11.8;

Aus der Veränderung der Mischungsverhältnisse bei pH 8 (Abb. 34) ergibt sich die gleiche Aufspaltung für Mischungsverhältnisse ab 1:1, darunter fällt das Hydroxyd aus. Es existiert also hier nur ein 1:1 Komplex im alkalischen Gebiet.

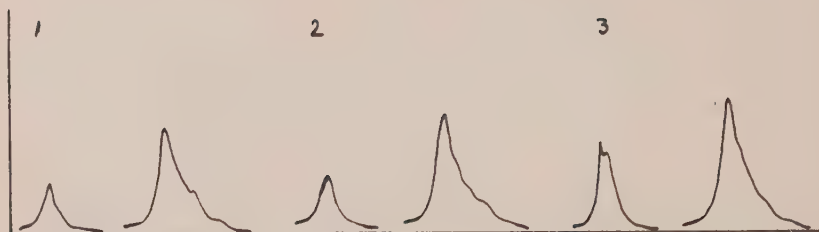


Abb.34; Ho-B, pH 8; 1) HoCl_3 , 2) 1:0.75, 3) 1:1, :1.5;

Ho - C

Die Holmiumbanden zeigen hier ebenfalls nur geringfügige Veränderungen. Zwischen pH 3.6 und pH 8.8 liegt jedoch eindeutig die gleiche Bandenverformung vor (Abb.35). Bei pH 9 ist eine weitere

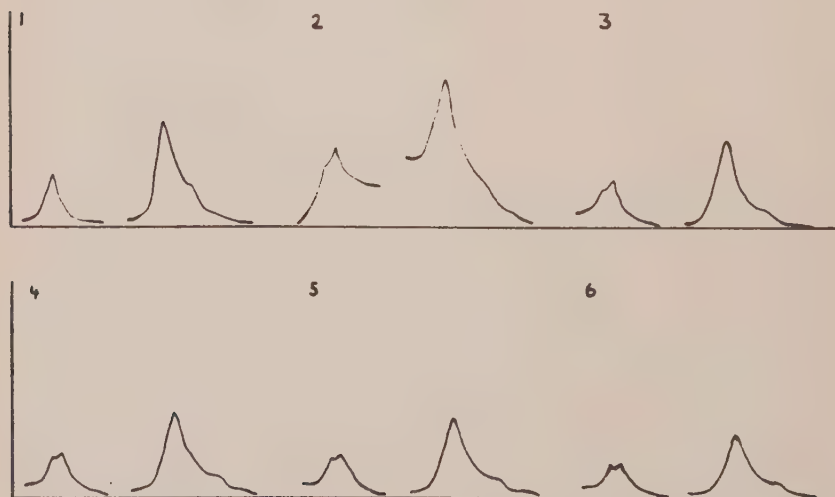


Abb.35; 1) HoCl_3 , 2) Ho-C, 1:2, pH 2.8, 3) 3.6 - 8.8, 4) 9.3, 5) 10.0, 6) 10.8;

Umlagerung festzustellen, die, wie bei den entsprechenden Komplexen des Er und Nd, ebenfalls auf einen Komplex im stark alkalischen Gebiet hindeuten könnte.

Die Zusammensetzung des Komplexes wurde bei pH 6.5 (Abb.36) als 1:1 ermittelt.

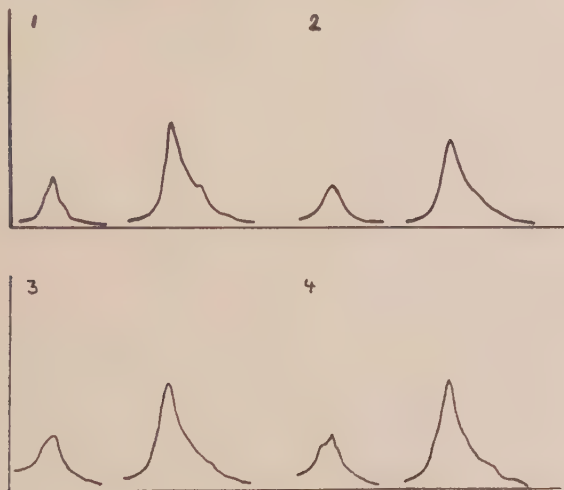


Abb.36; Ho-B, pH 6.5; 1) HoCl₃, 2) 1:0.5, 3) 1:0.75, 4) 1:1, :1.5;

III A 6. IR-Untersuchungen von Erbiumkomplexen.

Nach der bei den vorausgegangenen Untersuchungen festgestellten starken Beeinflussung des Absorptionsspektrums der SE im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bei Komplexbildung, wurden auch die Auswirkungen der komplexen Bindung auf das IR-Spektrum der organischen Komplexbildner untersucht.

Die IR-Spektroskopie war bereits in analogen Fällen zur Untersuchung des Bindungscharakters herangezogen worden. Sawyer und Paulsen⁽¹⁸⁾ hatten mit ihrer Hilfe versucht, bei einigen Chelaten der Äthylendiamintetraessigsäure mit zweiwertigen Metallen zwischen kovalenter und polarer Bindung zu unterscheiden. Sie stellten dabei fest, dass sich die dem freien CO der Carboxylgruppe zuzuordnende Absorptionsbande zu höheren Frequenzen verschiebt, je stärker die kovalente Bindung der Carboxylgruppe wird.- Der kovalente Charakter der Stickstoff - Metall Bindung beeinflusst die Verschiebung

der der C-N Gruppe zuzuordnenden Absorptionsbande. Je grösser der kovalente Bindungsanteil wird, desto stärker wird die Frequenz zu höheren Werten verschoben. Weiterhin war es möglich, gewisse Rückschlüsse auf den grössten möglichen Wert der Koordinationszahl zu ziehen, der tatsächliche Wert kann jedoch normalerweise nicht bestimmt werden.

Neuere Untersuchungen ⁽¹⁹⁾ befassen sich ebenfalls mit Chelaten der Äthylendiamintetraessigsäure mit zweiwertigen Metallen. Das Auftreten der C-H Schwingung der CH₂ Gruppe der B, die zwischen 2800 und 2950 cm⁻¹ liegen kann, zwischen 2900 und 2950 cm⁻¹ wird darin als Beweis für die Chelatbildung angesehen; die reine Komplexbildnersäure und auch das Natriumsalz haben die Absorptionsmaxima bei 3020 bis 3050 cm⁻¹.

Von den zahlreichen Banden, die der Carboxylgruppe zuzuordnen sind, ist die der C=O Schwingung entsprechende Bande zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ (6.25 - 5.85 μ) am stärksten und charakteristischsten. Einige Untersuchungen ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾ befassten sich mit der Carboxylgruppe der B, wobei einige die Frequenz der Carboxylgruppe als Kriterium für den kovalenten Charakter der Metall - Carboxylbindung ansehen ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. Je grösser die Frequenz wird, desto grösser ist der kovalente Bindungsanteil, wogegen, wenn die Frequenz gegen 1600 cm⁻¹ (6.25 μ) geht, die Bindung als im wesentlichen polar anzunehmen ist.- Die den Bindungen Er-N und Er-O zukommenden Absorptionsbanden liegen nach Berechnungen, die für Nd-Verbindungen durchgeführt wurden ⁽²⁴⁾, ausserhalb des mit einem Kochsalzprisma zur Verfügung stehenden Spektralbereiches.

Für die Messungen wurde ein Beckman Modell IR-4 Infrarotspektralphotometer verwendet, das die Spektren linear in Wellenlänge und Transmission registrierte. Da die wellenlängelineare Registrierung den Bereich zwischen 2800 und 3000 cm⁻¹, bei der zur Verfügung stehenden Registriergeschwindigkeit bzw. Papieranschub, stark zusammendrückt und die Verschiebung der Absorptionsmaxima dadurch schlecht unterschieden werden kann, wurde nur die wichtigere C=O Absorptionsbande zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ (5.25 - 5.85 μ) in ihrer Verschiebung beobachtet.

Die Erbiumkomplexe der APE und der anderen organischen Komplexbildner sind in den für IR-Untersuchungen verwendbaren Lösungsmitteln nur schlecht löslich. Es musste deshalb die KBr-Technik

angewendet werden, wobei die Komplexe im Festzustand mit KBr in Plättchenform gepresst und untersucht werden.

Es ergaben sich folgende Verschiebungen:

	APE (μ)	Er-APE (μ)
B	5.80	6.15
C	5.7	6.15
P	5.7	6.1
E	5.55	6.1
D	5.6	6.1
A	5.65	6.1
ZS	5.55	6.15
SSS	5.85	6.2
J	5.7	6.2

III B. Bestimmung der Komplexitätskonstanten.

III B 1. Methode.

Die Komplexitätskonstante leitet sich aus dem Massenwirkungsgesetz her und ist gegeben durch den Ausdruck

$$K_{MY} = \frac{(MY)}{(M)(Y)} \quad , \quad (1)$$

wobei M die Konzentration des Metallions und Y die des Komplexbildners ist. Zu ihrer Bestimmung sind in der Literatur verschiedene Methoden angegeben, von denen die wichtigsten kurz erwähnt seien.

Mit Hilfe von Kationenaustauschern gelingt die Bestimmung der Bildungskonstanten von Komplexen nach einem Verfahren, das Schubert (25)(26)(27) für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Strontiumchelaten ausgearbeitet hat. Dieses Verfahren beruht im wesentlichen auf der Tatsache, dass die Menge der im Gleichgewicht von einer definierten Austauschermenge gebundenen Kationen über einen grossen Konzentrationsbereich proportional der Konzentration der freien Ionen in Lösung ist.

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen auf optischem Wege setzt gewöhnlich die Kenntnis der Formel des Chelates voraus. Die optische Messung wird in grossem Überschuss eines der Reagenzien durchgeführt, sodass vollständige Komplexbil-

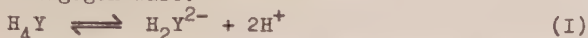
dung angenommen werden kann; der Extinktionskoeffizient kann dann nach dem Beer'schen Gesetz berechnet werden. Man stellt nun Extinktionsmessungen bei solchen Reagenzkonzentrationen an, bei denen die Komplexbildung unvollständig ist und berechnet die zugehörige Konzentration nach dem Beer'schen Gesetz. Ist die Formel bekannt, können die Konzentrationen bestimmt und K berechnet werden⁽⁴³⁾.

Riley und Gallafent⁽²⁸⁾ und Bjerrum⁽²⁹⁾ bestimmten die Stabilitätskonstanten durch Messung der EMK einer Metallelektrode, die sich im Gleichgewicht mit einer Lösung des Metallkomplexes befindet.- Ausführlich beschrieben wird die Anwendung polarographischer Methoden zur Untersuchung des Gleichgewichtes von Metallkomplexen⁽³⁰⁾⁽⁴⁾. Im allgemeinen wird das Reduktionspotential eines Metalles an der Quecksilbertropfelektrode durch Komplexbildung zu negativen Werten verschoben. Unter gewissen Bedingungen können Potential- und Konzentrationsmessungen zur Berechnung der Formel und der Stabilitätskonstanten des Chelates herangezogen werden.- Weiterhin lässt sich die Zunahme der Löslichkeit eines wenig löslichen Salzes infolge Komplexbildung zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten heranziehen⁽³¹⁾⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾.- Eine andere Methode bestimmt die Stabilitätskonstanten aus den Reaktionsgeschwindigkeiten⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾.- Untersuchungen von Verdrängungsreaktionen lassen ebenfalls Schlüsse auf die Komplexitätskonstanten zu.- Siddhanta⁽³⁸⁾ berichtet über die Ausnutzung von Mischungswärmen bei der Komplexbildung zur Bestimmung der Bildungskonstanten.- Elektromigrationsuntersuchungen wurden zur Bestimmung des Komplexgleichgewichtes nur selten herangezogen. Monnier und Chouteau⁽³⁹⁾ beschreiben eine Methode zur Bestimmung relativer Stabilitäten von Metallkomplexen durch Elektrophorese.

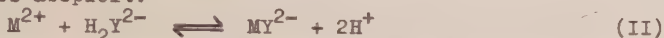
Wohl die genaueste und zuverlässigste Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten ist die potentiometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration, die hier weiter verwendet werden soll. Schwarzenbach⁽³⁾ beschrieb drei Methoden der potentiometrischen Titration, wobei es möglich ist, mit den Werten der zugegebenen Laugenmenge und dem pH Wert beim Gleichgewicht, die Konstante zu berechnen.

Die erste Methode besteht in der rechnerischen Auswertung einer Neutralisationskurve, die durch Titration des Gemisches von Metallsalz und Komplexbildnersäure mit Lauge erhalten wird. Dabei

entsteht aus dem Komplexbildner, hier am Beispiel eines vierprotonigen Komplexbildners Y, zuerst das Dialkalisalz, genauso, wie wenn kein Metallsalz zugegen wäre.



Man kann also auch direkt vom Dialkalisalz, anstatt von der freien Säure, ausgehen. Erst das dritte und vierte Puffergebiet werden durch die Anwesenheit des Metallsalzes verschoben, indem sich folgender Prozess abspielt:



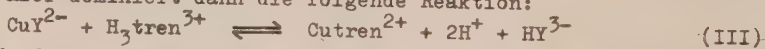
Innerhalb dieses Puffergebietes findet also die Komplexbildung statt und aus jedem Punkt dieses Stückes der Titrationskurve lässt sich die Bildungskonstante von MY ausrechnen. Die hierfür nötigen experimentellen Bestimmungsstücke sind $(M)_t$ und $(Y)_t$, die Gesamtkonzentrationen von Metallkation und Komplexbildneranion, die zugegebene Laugenmenge a in Molen, die den scheinbaren Neutralisationsgrad des Komplexbildners und damit die totale Konzentration des noch in Lösung befindlichen aciden Wasserstoffs liefert und der direkt gemessene pH Wert.

Diese Methode setzt voraus, dass sich als einziger Komplex das Ion MY bildet. Denkbar wären noch ein höherer Komplex und ein Hydrogenkomplex. Der Erstere ist bei gleichen Konzentrationen von M und Y unwahrscheinlich, während man bei dem Hydrogenkomplex voraussagen kann, dass es sich um einen starken Protonendonator handeln wird, der nur im stark sauren Gebiet auftreten wird. Da die ionale Stärke mit 0.1 konstant zu halten ist, kann man die Konzentration der Komplexbildnersäure nicht grösser wählen als 10^{-3} . Das bedeutet aber, dass (H) den Wert von 10^{-3} im auszuwertenden Teil der Titrationskurve nie erreichen darf, die Reaktion darf also nicht wesentlich unter pH 4 puffern. Dies bedingt eine obere Grenze für den Wert der Gleichgewichtskonstanten K_{II} des Reaktionsgleichgewichtes (II). Man kann also berechnen, dass der Wert für K_{MY} kleiner sein muss als 10^9 , es lassen sich also mit dieser Methode nur Komplexitätskonstanten bestimmen, die kleiner sind als 10^9 .

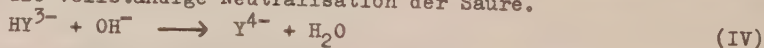
Die zweite Methode erlaubt die Bestimmung von Bildungskonstanten, die grösser sind als 10^9 . Die Reaktion (II) ist hier soweit nach rechts verschoben, die Konzentration der freien M Ionen ist so gering, dass eine genaue Bestimmung der Bildungskonstanten mittels des pH Wertes nicht mehr möglich ist. Man benützt deshalb

einen Hilfskomplexbildner, der das Puffergebiet der Komplexbildung erniedrigt und bewirkt, dass der pH Wert wieder ein Mass für die Komplexbildung wird. Für den Kupferkomplex erwies sich der Austausch mit dem β, β', β'' -Triaminotriäthylamin (tren) als vorteilhaft⁽³⁾.

Wenn in Lösung je ein Mol der dreiprotonigen Base tren und der vierprotonigen Säure H_4Y vorliegen, können insgesamt sieben Mole Alkalihydroxyd verbraucht werden, wobei das Hydroxyd eingerechnet werden muss, das schon vorlag, wenn anstatt von der freien Säure bereits vom Dialkalisalz ausgegangen wird. Von diesen sieben Molen Hydroxyd werden unter pH 4 schon etwa vier Mole aufgenommen, wobei es sich um die nach (I) und (II) entstehenden Ionen handelt. Bei weiterer Laugenzugabe kommt man zwischen $a=4$ und $a=6$ in ein weiteres Puffergebiet, das sich zwischen pH 5 und 9 befindet. Hier dominiert dann die folgende Reaktion:



Das Kupfer wechselt also hier vom Y auf das tren über, wobei zwei Mole H freiwerden. Das letzte Mol Hydroxyd, $a=7$, bewirkt schliesslich die vollständige Neutralisation der Säure.



Aus dem Gebiet $a=4$ bis $a=6$ lässt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (III) berechnen mit folgenden Gleichungen:

$$(Cu)_t = (CuY) + \alpha(Cutren) \quad (2a)$$

$$(Y)_t = (HY) + (CuY) \quad (2b)$$

$$(tren)_t = (H_3tren) + (Cutren) \quad (2c)$$

$$(H)_t = (7 - a)c = (H) + 3(H_3tren) \quad (2d)$$

Das Zusatzglied hat die Bedeutung:

$$\alpha = 1 + \frac{(H)^3 \cdot \bar{K}_{H_3tren}}{(H_3tren) \cdot K_{Cutren}} \quad (3)$$

Die Bildungskonstante von Cutren ist mit $10^{19.1}$ angegeben⁽³⁾.

$$K_{Cutren} = \frac{(Cutren)}{(Cu)(tren)} \quad (4)$$

tren ist eine starke dreiprotonige Base, deren Protonenkomplexe die folgenden Bildungskonstanten haben:

$$K_{Htren} = 10^{10.29} \quad (5a)$$

$$K_{H_2tren} = 10^{9.59} \quad (5b)$$

$$K_{H_3tren} = 10^{8.56} \quad (5c)$$

$\bar{K}_{H_3tren}$ ist das Produkt dieser drei Bildungskonstanten:

$$\bar{K}_{H_3tren} = \frac{(H_3tren)}{(H)^3 (tren)} = 10^{28.44} \quad (6)$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (III) ist nun gegeben durch:

$$K_{III} = \frac{(Cutren) (HY) (H)^2}{(CuY) (H_3tren)} \quad (7)$$

Durch Zusammenfassung der Gleichungen gelangt man zu dem Ausdruck für die Komplexitätskonstante:

$$K_{CuY} = \frac{K_{Cutren} \cdot K_{HY}}{\bar{K}_{H_3tren} \cdot K_{III}} \quad (8)$$

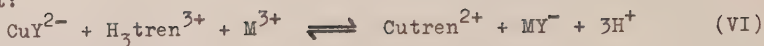
Wie bei der ersten Methode muss auch hier vorausgesetzt werden, dass das Metall im sauren Gebiet nur den Komplex MY bildet. Weiterhin muss es im basischen Gebiet den Komplex Mtren bilden. Der Erstere muss dabei im sauren Gebiet, der Letztere im alkalischen Gebiet beständiger sein. Aus den gleichen Gründen wie bei der ersten Methode, soll auch hier die Austauschreaktion (III) nicht unter pH 4 puffern. Je näher nämlich das Puffergebiet von (III) an das Puffergebiet der Reaktion



herankommt, desto ungenauer wird die Bestimmung von Mtren. Der kleinste noch zulässige Wert für K_{III} beträgt etwa 10^{17} . Diese Zahl wird jedoch bei den Lanthanidenkomplexen ⁽³¹⁰⁾ unterschritten, so dass auch diese Methode hier nicht zu verwenden war.

Bei der dritten Methode wird ein zweites Metall als Hilfskomplexbildner verwendet. Es liegen also zwei Metalle in Lösung vor, die beide mit Y einen Komplex bilden können. Das eine Metall, hier das Kupfer, bildet dabei einen stabileren Komplex. Nur das eine Metall darf mit dem tren reagieren, während beim anderen Metall die Tendenz zur Bildung eines tren Komplexes zwar nicht fehlen muss, jedoch klein sein soll. Es wird also hier eine Lösung mit Lauge titriert, die äquimolare Mengen H_4Y , Cu, H_3tren und M^{3+} enthält. Bei niedrigen pH Werten unter 4 sind hier wieder die Gleichgewichte (I) und (II) zu berücksichtigen. Um die dabei freiwerdenden H Ionen zu neutralisieren, braucht man vier Mole Hydroxyd. Bei weiterer Laugenzugabe gelangt man in ein Puffergebiet, in dem sich die Komplexitätskonstante berechnen lässt. Hier findet die Reaktion

statt:



Es werden also hier drei H frei, da das Y nicht einfach vom Kupfer abgelöst wird, sondern zum M überwechselt und dadurch nicht die Möglichkeit hat, ein Proton zu addieren. Aus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (VI) ergeben sich, wenn K_{Cutren} und $\bar{K}_{\text{H}_3\text{tren}}$ bekannt sind, die Komplexitätskonstanten K_{CuY} und K_{MY} , wenn eine der beiden bekannt ist.

$$K_{\text{VI}} = \frac{(\text{H})^3 (\text{MY}) (\text{Cutren})}{(\text{H}_3\text{tren}) (\text{M}) (\text{CuY})} \quad (9)$$

$$K_{\text{MY}} = \frac{K_{\text{CuY}} \cdot \bar{K}_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot K_{\text{VI}}}{K_{\text{Cutren}}} \quad (10)$$

Von diesen drei Methoden kann zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Erbiumkomplexe der APE nur die dritte angewandt werden. Für die erste Methode sind die Komplexe zu stabil; die Konstanten der Neodymkomplexe waren bekannt⁽¹⁰⁾. Die zweite Methode kann nicht verwendet werden, da Erbium mit tren keinen Komplex bildet, wie aus spektroskopischen Untersuchungen hervorgegangen war.

III B 2. Messung.

Mit Hilfe dieser dritten Methode sollten nun die Komplexitätskonstanten der Komplexe des Er mit den folgenden APE bestimmt werden: B, D, E, P, J und C.

Eine Voraussetzung dieser Methode war, dass Er mit tren keine komplexe Bindung eingeht. Die spektroskopische Untersuchung einer Er-tren Lösung im Verhältnis 1:1 bei verschiedenen pH Werten ergab keine Veränderung des Spektrums als Anzeichen einer Komplexbildung. Bei etwa pH 6 fiel das Erbiumhydroxyd aus.

Weiter hatten frühere Untersuchungen ergeben⁽³⁾⁽⁷⁾, dass Kupfer als Hilfsmetall besonders geeignet ist. Die Komplexitätskonstanten der Kupferkomplexe der obenerwähnten Komplexbildner waren ebenfalls bereits aus früheren Veröffentlichungen⁽³⁾⁽¹⁰⁾ bekannt. Zu ihrer Bestimmung müssen erst die Dissoziationskonstanten der Komplexbildner oder ihre negativen Logarithmen, die p_K Werte ermittelt werden⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽⁴²⁾, was sich auf folgendem Wege durchführen lässt:

Für eine vierprotonige Säure Y gelten folgende Dissoziationsgleichungen:

$$K_1 = \frac{H \cdot H_3Y^-}{H_4Y} \quad (11a) \quad K_2 = \frac{H \cdot H_2Y^{2-}}{H_3Y} \quad (11b)$$

$$K_3 = \frac{H \cdot HY^{3-}}{H_2Y} \quad (11c) \quad K_4 = \frac{H \cdot Y^{4-}}{HY} \quad (11d)$$

Ferner ist

$$H_4Y + H_3Y^- + H_2Y^{2-} + HY^{3-} + Y^{4-} = c_s \quad (12)$$

und

$$H_3Y^- + 2H_2Y^{2-} + 3HY^{3-} + 4Y^{4-} = a c_s + H^+ \quad (13)$$

wobei a die Anzahl der zugegebenen Mole Alkalihydroxyd ist und c_s die Gesamtkonzentration des Komplexbildners. Durch Elimination von H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} und Y^{4-} ergibt sich die Gleichung:

$$K_2 K_3 K_4 \left[(4-a) \frac{c_s}{H^5} - \frac{1}{H^2} \right] + K_2 K_3 \left[(3-a) \frac{c_s}{H^2} - \frac{1}{H} \right] + \\ + K_2 \left[(2-a) \frac{c_s}{H} - 1 \right] - \frac{1}{K_1} [H(a \cdot c_s + H)] - (1-a)c_s - H = 0; \quad (14)$$

Für die fünfprotonige Säure J ergeben sich unter Einbeziehung von K_5 analoge Gleichungen.

Nach Aufnahme einer Neutralisationskurve einer $10^{-3}m$ Komplexbildnerlösung in 0.1n KCl als Leitsalz mit 0.1n NaOH lässt sich aus den Werten für a, c_s und H^+ die Berechnung der Dissoziationskonstanten durchführen. Es ergaben sich dabei die Werte:

	p_{K_1}	p_{K_2}	p_{K_3}	p_{K_4}	p_{K_5}
B	2.0	2.67	6.16	10.26	-
C	2.4	3.52	6.12	11.70	-
D	1.9	2.67	8.82	9.49	-
E	2.0	2.68	8.85	9.43	-
P	2.3	2.7	6.1	10.8	-
J	2.0	2.5	6.0	9.3	10.7

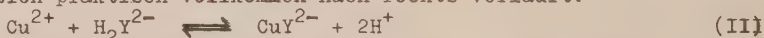
p_{K_5} der Pentaessigsäure J kann zur Berechnung der Kupferkomplexitätskonstanten nicht verwendet werden, da sich aus sterischen Gründen die fünfte Azetatgruppe nicht an der Bindung beteiligt, so dass der Komplexbildner den Charakter einer Tetraessigsäure annimmt.

Zur Bestimmung der Konstanten der Kupferkomplexe wird die zweite Methode verwendet; Cu bildet im sauren Gebiet allein die Komplexe mit den Säuren, während es im basischen Bereich den Komplex Cutren eingeht. Es ergeben sich die Werte⁽¹⁰⁾

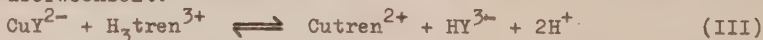
	$\log K_{CuY}$
CuB	18.8
CuC	21.3
CuD	17.8
CuE	17.54
CuP	17.74
CuJ	18.11

Zur Bestimmung der Konstanten der Erbiumkomplexe wird ein Gemisch neutralisiert, das äquimolare Mengen $ErCl_3$, Na_2H_2Y , $H_3trenCl_3$ und $CuCl_2$ enthält. Ausserdem befindet sich in der Lösung zur Erreichung der ionalen Stärke 0.1 noch KCl.

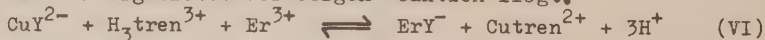
Die Lösung ist anfänglich stark sauer, weil die folgende Reaktion praktisch vollkommen nach rechts verläuft:



Diese Wasserstoffionen werden zuerst neutralisiert. Wegen der grösseren Protonenaffinität der Base tren im Vergleich zu den Anionen der Komplexbildner, ist der Cutren Komplex weniger stabil als jene im Bereich unter pH 8.5. Bei Zugabe von Natronlauge würde sich also ein Puffergebiet ergeben, in dem das Cu vom Y auf das tren überwechselt:



Da nun zusätzlich das Er Ion anwesend ist, das mit dem Y eine Bindung eingehen kann, können statt zwei, jetzt drei Wasserstoffionen neutralisiert werden, aber in einem Puffergebiet, das unterhalb des Puffergebietes der obigen Reaktion liegt.



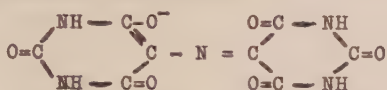
Dieses Puffergebiet liegt bei den SE zwischen pH 4 und 5.5⁽⁷⁾.

Lösungen:

1. 0.01m Na_2CuY

10 ml einer genau 0.01m $CuCl_2$ Lösung werden nach Zugabe von 5 ml NH_3 und Verdünnung auf 300 ml mit ungefähr 0.01m Na_2H_2Y Lösung gegen Murexid als Indikator titriert.

Murexid ist das Ammoniumsalz der Purpursäure, dessen Anion die folgende Konstitution besitzt:



Die Lösungen dieses Farbstoffes sind bis pH 9 rotviolett, darüber violett, wobei diese Farberscheinung auf das Austreten der Protonen der Imidgruppe zurückzuführen ist⁽⁴¹⁾. Die Farbe des Kupferkomplexes dieses Farbstoffes ist orange und ergibt bei der Titration einen sehr exakten Umschlagspunkt. Die wässrige Lösung des Farbstoffes⁽⁴²⁾ ist allerdings nicht haltbar und muss jeden Tag neu angesetzt werden.

Ist der Verbrauch bei der Titration z.B. 10.50 ml, dann werden 100 ml der CuCl_2 Lösung mit 105.0 ml der Komplexbildnerlösung gemischt. Aufgrund der Reaktion (II) ist diese Lösung stark sauer. Sie wird genau auf pH 6 gebracht und auf 1000 ml verdünnt.

Lösung 1 enthält dann:

$$(\text{Na}) = 0.04\text{m}, \quad (\text{CuY}) = 0.01\text{m}, \quad (\text{Cl}) = 0.02\text{m}.$$

2. 0.01m tren

Die entsprechende Menge $\text{tren} \cdot 3\text{HCl}$ wird in Wasser gelöst.

$$(\text{H}_3\text{tren}) = 0.01\text{m}, \quad (\text{Cl}) = 0.03\text{m}.$$

3. 0.01m ErCl_3

Die entsprechende Menge Er_2O_3 wird in HCl gelöst. Durch potentiometrische Titration eines Teils der Lösung wird der pH Wert einer neutralen Lösung ermittelt, pH 5.15, und die Lösung auf diesen Wert eingestellt.

$$(\text{Er}) = 0.01\text{m}, \quad (\text{Na}) = 0.01\text{m}, \quad (\text{Cl}) = 0.01\text{m}.$$

Als Messgerät wurde ein pH Meter Beckman Modell G verwendet, ein mit Nullabgleich arbeitendes Batteriegerät, das eine Messgenauigkeit von 0.02 pH ergab. Als Elektroden wurden eine Standard Glaselektrode und eine Fiberbezugslektrode verwendet.- Die Eichung des pH Meters erfolgte gegen eine 0.001n HCl Lösung, die zur Erreichung der konstanten Ionenstärke von 0.1 mit 0.1m KCl versetzt war. Bei drei getrennt angesetzten Eichlösungen blieb der pH Wert innerhalb der Fehlergrenze des Messgerätes: $\text{pH } 3.00 \pm 0.01$.

4. 1n KCl

5. 0.01n NaOH

Die Lösungen wurden in 5 100 ml Messkolben angesetzt. Und zwar je 10 ml der Lösungen 1, 2 und 3 und 9 ml der Lösung 4. Dann wurden den Lösungen steigende Mengen der 0.01n NaOH zugegeben und zwar 5, 9, 13, 17 und 20 ml und auf 100 ml aufgefüllt. Es wurde immer mit bidestilliertem Wasser gearbeitet. Dann blieben die Kolben zur Einstellung des Gleichgewichtes 24 Stunden in einem Thermostaten bei 20°C. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der pH Wert mit der obenerwähnten Messausrüstung gemessen. Zur Überprüfung der vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes wurde eine Probenreihe nach der Messung nach 24 Stunden insgesamt 60 Stunden thermostatisiert; es konnte jedoch keine Veränderung des pH Wertes festgestellt werden.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (VI) ist gegeben durch die Formel:

$$K_{VI} = \frac{(\text{ErY}) (\text{Cutren}) (\text{H})^3}{(\text{CuY}) (\text{H}_3\text{tren}) (\text{Er})} = \frac{K_{\text{Cutren}} \cdot K_{\text{ErY}}}{K_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot K_{\text{CuY}}} \quad (9)$$

Sind die experimentellen Werte von a , der zugegebenen Laugenmenge und der pH Wert bekannt, dann lassen sich K_{VI} und damit K_{ErY} berechnen. Es werden dazu folgende Gleichungen verwendet:

$$(\text{Cu})_t = 10^{-3} = (\text{CuY}) + \alpha (\text{Cutren}) \quad (15a)$$

$$(\text{Er})_t = 10^{-3} = (\text{ErY}) + (\text{Er}) \quad (15b)$$

$$(\text{Y})_t = 10^{-3} = (\text{CuY}) + (\text{ErY}) \quad (15c)$$

$$(\text{tren})_t = 10^{-3} = (\text{Cutren}) + (\text{H}_3\text{tren}) \quad (15d)$$

$$(\text{H})_t = (3-a)10^{-3} = (\text{H}) + 3(\text{H}_3\text{tren}) \quad (15e)$$

Gleichung (15a) setzt voraus, dass kein Kupferkomplex existiert, der gleichzeitig tren und Y enthält. Da jedoch beide in der Lage sind, die für Kupfer typische Koordinationszahl 4 zu kompensieren, tren ist vierzählig, Y sechszählig, erscheint die Entstehung von gemischten Komplexen unwahrscheinlich. Der letzte Ausdruck der Gleichung, α , trägt sowohl dem komplex gebundenen als auch dem freien Kupfer Rechnung.

Gleichung (15b) gilt, wenn Er mit tren keine komplexe Bindung eingeht, was sich aus der spektroskopischen Untersuchung ergab.

Gleichung (15c) setzt als Bedingung, dass Y nur in komplex gebundener Form vorhanden ist.

Unter Verwendung dieser Gleichungen ergaben sich folgende Werte:

	a	pH	$-\log K_{VI}$	$\log K_{Ery}$
B	0.5	4.07	9.45	18.7
	0.9	4.21	9.48	18.6
	1.3	4.36	9.61	18.5
	1.7	4.52	9.68	18.4
	2.0	4.67	9.74	18.4
				<u>18.55</u> $\pm$ 0.15
D	0.5	4.33	11.05	16.1
	0.9	4.52	11.01	16.1
	1.3	4.67	10.91	16.2
	1.7	4.81	10.77	16.3
	2.0	4.94	10.69	16.4
				<u>16.25</u> $\pm$ 0.15
E	0.5	4.52	11.77	15.1
	0.9	4.71	11.65	15.1
	1.3	4.84	11.47	15.4
	1.7	4.98	11.31	15.5
	2.0	5.12	11.25	15.6
				<u>15.35</u> $\pm$ 0.25
P	0.5	4.29	10.87	16.2
	0.9	4.41	10.61	16.4
	1.3	4.58	10.60	16.4
	1.7	4.80	10.74	16.3
	2.0	4.97	10.78	16.2
				<u>16.3</u> $\pm$ 0.1
J	0.5	4.32	11.02	16.4
	0.9	4.51	10.98	16.4
	1.3	4.62	10.74	16.6
	1.7	4.77	10.65	16.7
	2.0	4.90	10.56	16.8
				<u>16.6</u> $\pm$ 0.2
C	0.5	4.24	10.63	20.0
	0.9	4.42	10.64	20.0
	1.3	4.54	10.46	20.1
	1.7	4.67	10.29	20.3
	2.0	4.79	10.19	20.4
				<u>20.2</u> $\pm$ 0.2

III^c. Magnetische Messungen.

III C 1. Messmethode und Darstellung der Komplexe.

Ein äusseres Magnetfeld kann auf drei Arten mit Substanzen in Wechselwirkung treten:

1. Diamagnetische Polarisation entsteht durch einen Beschleunigungseffekt auf die Elektronen und erzeugt ein dem angelegten Feld entgegengerichtetes, sehr schwaches, induziertes Feld. Sie wird in allen Substanzen hervorgerufen. Die Suszeptibilität und Permeabilität sind bei diamagnetischen Stoffen unabhängig von der äusseren Feldstärke. Charakteristisch ist für diamagnetische Stoffe ferner die Unabhängigkeit der Suszeptibilität und Permeabilität von der Temperatur.
2. Paramagnetische Polarisation entsteht durch eine Wechselwirkung des angelegten Feldes mit permanenten magnetischen Dipolen in Atomen und Molekülen. Sie tritt nur in einigen Substanzen auf. Die Atome und Molekel richten sich so aus, dass ihre eigenen magnetischen Felder das angelegte Feld verstärken, d.h. sie richten sich in Feldrichtung aus. Die paramagnetische Polarisation ist im allgemeinen viel stärker als die diamagnetische Polarisation. Die paramagnetische Suszeptibilität ist ebenfalls unabhängig von der Feldstärke, dagegen ist sie stark abhängig von der Temperatur. In vielen Fällen gilt das Gesetz von Curie: $\chi = \text{const.} / T$; die Suszeptibilität ist der absoluten Temperatur umgekehrt proportional.
3. Im Gegensatz zu den ersten beiden Arten, die Atomeigenschaften sind, ist Ferromagnetismus eine Kristalleigenschaft, die die Feldstärke innerhalb einer Substanz millionenfach vergrössern kann. Er kommt relativ selten vor und wird nur in wenigen Metallen, Legierungen und Verbindungen beobachtet.

Zur Untersuchung der chemischen Bindung wird praktisch nur der Paramagnetismus herangezogen. Das magnetische Moment paramagnetischer Atome rührt vom Bahnmlauf der Elektronen und, bzw. oder der Eigenrotation ungepaarter Elektronen, dem Spin, her. Da dieser Effekt von der Ausrichtung der Atome, Molekel oder Ionen in Bezug auf die Richtung des angelegten Feldes abhängt, wird er durch die Temperaturbewegung gestört. Mit steigender Temperatur nimmt also der Anteil der Teilchen mit permanenten magnetischen Dipolen ab, die sich im angelegten Feld ausgerichtet haben. In idealen Systemen, in denen durch genügenden Abstand der Dipole keine Wechselwirkungen

untereinander eintreten, ist deshalb die paramagnetische Polarisierung der absoluten Temperatur umgekehrt proportional.

Die klassische Theorie des Paramagnetismus wurde von Langevin⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾ entwickelt, der das Atom als kleinen permanenten Magneten ansah. Langevin leitete den folgenden Ausdruck für die molare paramagnetische Suszeptibilität ab:

$$\chi = N_L \alpha + \frac{N_L \cdot \mu^2}{3kT} \quad (1)$$

Darin ist N_L = Loschmidt'sche Zahl

μ = permanentes magnetisches Dipolmoment

k = Boltzmann Konstante

T = absolute Temperatur

α = molekulare diamagnetische Suszeptibilität

$N_L \alpha$ trägt dem relativ kleinen diamagnetischen Teil der Suszeptibilität Rechnung.

Der Beitrag des Spinnomentes ungepaarter Elektronen zur magnetischen Suszeptibilität einer Substanz ist ihrer Anzahl n nicht direkt proportional, sondern vielmehr $\sqrt{n(n+2)}$. Das daraus resultierende magnetische Moment ist also gegeben durch die Gleichung

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (2)$$

und wird in Bohr'schen Magnetonen angegeben, wobei

$$1 \text{ B.M.} = (9.2837 \pm 0.0002) 10^{-21} \text{ Gauss cm}^3 \quad (80)$$

Gleichung (II) gilt nur für reinen Spinmagnetismus. Diese Formel stimmt dann mit den experimentellen Messungen ungefähr überein, wenn die diamagnetische Suszeptibilität vernachlässigt oder korrigiert und der Betrag des Bahnmomentes vernachlässigt werden kann. In manchen Fällen ist die diamagnetische Suszeptibilität tatsächlich vernachlässigbar klein, wie bei einfachen Ionen oder Molekeln mit niedrigem Molekulargewicht. Für kompliziertere Substanzen lässt sich nach der Pascal'schen Regel⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾ aus der Summe der Suszeptibilitäten der Atome ein angenäherter Wert bestimmen. Die grössten Schwierigkeiten bei der Berechnung des magnetischen Momentes rühren jedoch vom Bahnbeitrag her. Bei den Ionen der SE befinden sich die einzelnen Elektronen in der gegen Einflüsse umgebender Ionen oder Molekel abgeschirmten 4f Schale. Unter diesen Bedingungen lässt sich die Formel(II) für reinen Spinmagnetismus nicht verwenden, die Suszeptibilitäten lassen sich jedoch nach den von Van Vleck⁽⁴⁸⁾ angegebenen Gleichungen berechnen.

Wie eben erwähnt, liegen bei den SE die ungepaarten Elektronen im 4f Niveau und sind so vor den Einflüssen benachbarter Ionen oder Molekel weitgehend abgeschirmt. Eine Erniedrigung der paramagnetischen Suszeptibilität bei komplexer Bindung durch ein Eingreifen kovalenter Bindungsanteile in die 4f Schale müsste nun, da Störungen durch Gitterfelder auf Grund des Atombaus der Lanthaniden nicht zu erwarten sind, Rückschlüsse zulassen auf die Stärke der kovalenten Bindung und auch auf die Grösse der Komplexitätskonstanten.

Eine Einteilung der Komplexe, basierend auf ihren magnetischen Eigenschaften, war bereits von Rosenbohm vorgenommen worden, der zwischen normalen und Durchdringungskomplexen unterschied. Normale Komplexe zeigen den Magnetismus des Zentralions. Dies deutet darauf hin, dass zwischen dem Zentralion und den Liganden nur Ionendipolanziehung besteht und dass die Polarisierung der Liganden durch das Zentralion nicht soweit geht, dass eine, das magnetische Moment des Zentralions ändernde Verschmelzung der Elektronengebäude von Zentralion und Ligand stattfindet. Durchdringungskomplexe dagegen zeigen einen gänzlich anderen Magnetismus als das Zentralion. Hier ist offenbar ein Teil des Elektronengebäudes der Liganden soweit zum Zentralion hinübergezogen, dass eine vollständige Neuordnung des Elektronenaufbaus des letzteren erfolgt.

Die Regel von Sidgwick-Bose, die sich ebenfalls mit der Zuordnung der Komplexe befasst, besagt, dass in diamagnetischen Komplexen die effektive Elektronenzahl gleich der eines Edelgases ist; ist sie es nicht, so tritt Paramagnetismus auf. Es gibt jedoch eine Reihe von Verbindungen, für die die Regel von Sidgwick-Bose versagt. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutete hier der Versuch von Pauling⁽⁵⁰⁾, die Sidgwick-Bose Regel atomtheoretisch zu deuten. Pauling geht von der Vorstellung aus, dass jeder Ligand des Komplexes mit dem Zentralpartikel durch eine echte Atombindung verbunden ist, die durch ein Elektronenpaar versinnbildlicht werden kann. Jeder Ligand gibt ein Elektron an das Zentralion ab, sodass an jedem Liganden ein einzelnes Elektron übrig bleibt. Die abgegebenen Elektronen bedingen die negative Ladung des Zentralions. Die Anordnung im Zentralion erfolgt dabei so, dass mindestens soviel Bahnen durch einzelne ungepaarte Elektronen besetzt sind, als Liganden gebunden werden sollen. Diese ungepaarten Elektronen des Zentralions bilden dann mit den einzelnen Elek-

tronen der Liganden Atombindungen. Infolgedessen ist die geometrische Gestalt des Komplexes weitgehend durch die Elektronenkonfiguration des Zentralions beeinflusst. Der Magnetismus des Komplexes ist dadurch bestimmt, dass die nicht für die Bindung benötigten Elektronen den grössten Gesamtspin bilden, der möglich ist.- Eine Verbesserung der Pauling'schen Theorie brachten die quantenmechanischen Betrachtungen von Van Vleck⁽⁵¹⁾.

Suszeptibilitätsberechnungen für eine Reihe von Verbindungen der SE wurden von Van Vleck⁽⁴⁸⁾, Bates⁽⁵²⁾ und Klemm⁽⁵³⁾ durchgeführt. Es ergab sich dabei eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, die in grosser Zahl vorlagen. Zusammenfassungen experimenteller Ergebnisse geben neben Van Vleck⁽⁴⁸⁾, Stoner⁽⁵⁴⁾, Gorter⁽⁵⁵⁾ und Cabrera⁽⁵⁶⁾. Decker⁽⁵⁷⁾ bestimmte die Suszeptibilität von wässrigen Lösungen von Nitraten oder Sulfaten aller SE. Selwood⁽⁵⁸⁾ mass die Suszeptibilität von Neodymnitrat in Abhängigkeit von der Konzentration. Dupuoy⁽⁵⁹⁾ und Douglas und Yost⁽⁶⁰⁾ untersuchten die Suszeptibilität von SE Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Neben verdünnten Lösungen erwiesen sich die kristallisierten Sulfate der SE als besonders geeignet, dassie sich gut in der stöchiometrisch genauen Form herstellen lassen. Woltjer und Onnes⁽⁶¹⁾, Zernicke und James⁽⁶²⁾, Haas, Wiersma und Capel⁽⁶³⁾, Kürti⁽⁶⁴⁾, Jackson⁽⁶⁵⁾ und Cabrera⁽⁶⁷⁾, dessen Messungen an Gd, Dy, Ho, Er und Tb zu den genauesten gehören, die durchgeführt wurden⁽⁶⁹⁾, berichten über Untersuchungen an SE Sulfaten. Suszeptibilitätsbestimmungen von Oxyden, deren Werte wegen der Kohlendioxydaufnahme aus der Luft weniger zuverlässig sind, beschreiben Velayos⁽⁷⁰⁾, Sucksmith⁽⁷¹⁾, Trapnell und Selwood⁽⁷²⁾ und andere.

In vielen Fällen wird an Stelle der Suszeptibilität mit den effektiven magnetischen Momenten, ausgedrückt in Bohr'schen Magnetonen, gearbeitet. Beim Einsetzen der Gleichung (1) - unter Vernachlässigung des diamagnetischen Anteils - in das Curie'sche Gesetz

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\text{const.}}{T} \quad (3)$$

ergibt sich für die Curiekonstante

$$\text{const.} = \frac{N \mu_{\text{eff}}^2}{3k} \quad (4)$$

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} ist dann:

$$\chi_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{mol}} 3kT}{N}} \quad (5)$$

Für das Weiss'sche Gesetz

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\text{const.}}{T + \Delta} \quad (6a), \text{ bzw. } \chi_{\text{mol}} = \frac{\text{const.}}{T - \theta} \quad (6b)$$

ergibt sich analog

$$\chi_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{mol}} 3k (T + \Delta)}{N}} = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{mol}} (T + \Delta)} \quad (7a)$$

$$\text{bzw. } \chi_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{mol}} 3k (T - \theta)}{N}} = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{mol}} (T - \theta)} \quad (7b)$$

Das Zusatzglied Δ im Weiss'schen Gesetz, die Weiss'sche Konstante, oft auch mit negativem Vorzeichen als $-\theta$ geschrieben, berücksichtigt die gegenseitige Beeinflussung paramagnetischer Atome. Sie lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität im Diagramm $1/\chi - T$ graphisch bestimmen.-

Von den verschiedenen Messverfahren zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität seien nur einige wichtige erwähnt.

Bei der Gouy-Methode⁽⁷³⁾ wird eine zylindrische Probe derart zwischen den Polen eines Magneten aufgehängt, dass sich das eine Ende in einem Gebiet grosser Feldstärke befindet, während am anderen Ende die Feldstärke vernachlässigbar klein ist. Durch Wägung wird die auf die Probe wirkende Kraft bestimmt, daraus ergibt sich mit einer Reihe einfacher Gleichungen die Volumensuszeptibilität und aus ihr durch Division durch die Dichte die Suszeptibilität pro Gramm.

Es existieren verschiedene Modifikationen dieser Methode, wie die elektrodynamische Wägung von Hilal und Fredericks⁽⁷⁴⁾, die Methode von Sucksmith⁽⁷⁵⁾, der die Verdrehung eines Bronzeringes benützt und andere. Am günstigsten lassen sich mit der Gouy-Methode Metalle untersuchen, die leicht durch mechanische Verformung in die zylindrische Form gebracht werden können. Pulverförmige Proben können in einem zylindrischen Glasrohr gemessen werden, wobei jedoch grosse Sorgfalt auf die Einheitlichkeit und auch die Reproduzierbarkeit der Füllung gelegt werden muss. Ausserdem ist dabei der Diamagnetismus des Glasröhrchens zu berücksichtigen.- Weiterhin sind noch verschiedene Apparaturen zur Messung von Flüssigkeiten und zu thermostatisierten Messungen beschrieben.

Die Quincke-Methode⁽⁷⁶⁾ ist ebenfalls im Prinzip eine Modi-

fikation der Gouy-Methode, allerdings beschränkt auf die Messung von Flüssigkeiten und Gasen. Die Flüssigkeit befindet sich im Magnetfeld in einer Kapillare, die mit einem Ausgleichsgefäß verbunden ist; gemessen wird hier der hydrostatische Druck.

Ein inhomogenes Magnetfeld wird bei der Faraday-Methode⁽⁷⁷⁾ verwendet, die sehr empfindlich ist und nur kleine Probenmengen erfordert. Die Verschiebung der an einem Torsionsarm untergebrachten Probe im Magnetfeld wird über ein Spiegelsystem beobachtet. Über Modifikationen dieser Methode berichten Foex⁽⁷⁸⁾, der mit einer elektrischen Nullmethode arbeitet, Sucksmith⁽⁷⁵⁾ und Chêneveau⁽⁷⁹⁾.

Die hier aufgeführten Messungen wurden mit einer modifizierten Gouy-Apparatur gemacht. Und zwar wurde an Stelle der mechanischen Wägung der Ausschlag des Waagbalkens durch das Magnetfeld einer Spule kompensiert, wobei die Stromstärke in der Spule als Mass diente. Die Bestimmung der auf die Probe wirkenden Kraft konnte durch Vergleich mit Messungen einer Substanz bekannter Suszeptibilität durchgeführt werden. Es wurden zu diesem Zweck Eichmessungen mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gemacht. Der Diamagnetismus des zylindrischen Probengläschens wurde ebenfalls durch Eichmessungen berücksichtigt. Jede Substanz wurde bei 291 - 294°K, 190°K und 90°K gemessen und zwar bei je acht verschiedenen Feldstärken: 0, 1515, 2250, 2960, 3560, 3970, 4320, 4600 Oersted. Das Diagramm: auf die Probe wirkende Kraft - Feldstärke erlaubte dann aus der Lage der Messpunkte, die im Idealfall eine Gerade bilden sollen und in allen Fällen auch bildeten, einmal die Streuung, bzw. die Genauigkeit der Messung zu kontrollieren, andererseits gab dieses Diagramm den Beweis, dass die Substanz keine ferromagnetischen Verunreinigungen enthielt. Bei ihrer Anwesenheit, die durch Überlagerung des Paramagnetismus mit dem viel stärkeren Ferromagnetismus die Ergebnisse stark verfälscht hätten, wäre kein linearer Gang zu beobachten.

Es wurden die Suszeptibilitäten von Komplexen des Er mit folgenden APE gemessen:

Er:B	pH 6.1	1:1
Er:C	pH 3.5	1:1
Er:P	pH 5.8	1:1
Er:D	pH 7.2	1:1
Er:E	pH 5.8	1:1
Er:J	pH 6.2	1:1

Er:ZS	pH 10.1	1:1.5
Er:A	pH 5.9	1:1.5
Er:SSS	pH 9.8	1:1.5

Die Darstellung der Komplexe, deren pH Existenzbereich und Zusammensetzung aus den vorausgegangenen spektroskopischen Untersuchungen bekannt war, erfolgte durch Zugabe der stöchiometrischen Menge Komplexbildnersäure zu einer Erbiumchloridlösung. Die Komplexlösung wurde dann auf den bestimmten pH Wert gebracht und soweit eingedampft, bis Kristallisation einsetzte. Die Kristalle wurden abgenutscht, getrocknet und zerrieben. Die zur Messung verwendeten Substanzmengen betrugen bei einer Einfüllhöhe von etwa 7mm etwa 50 mg. Von jeder Probe wurde eine Analyse gemacht, um den genauen Erbiumgehalt zu bestimmen. Um den relativen Analysenfehler möglichst klein zu halten, wurden zur chemischen Analyse je etwa 500mg des Komplexes verwendet.

III C 2. Messergebnisse.

	Messwert	Analyse %Er	Ionenssuszept.
Er-B	χ^{294} 48.9 · 10 ⁻⁶	30.18	162.7 · 10 ⁻⁶ (8m ³ g ⁻¹)
	χ^{193} 72.6		240.5
	χ^{90} 147.0		487.0
Er-C	χ^{294} 43.6	28.04	155.4
	χ^{190} 64.1		228.5
	χ^{90} 130.5		465.4
Er-P	χ^{291} 46.7	27.12	172.1
	χ^{191} 68.2		251.4
	χ^{90} 135.6		500.0
Er-D	χ^{294} 48.4	30.32	159.6
	χ^{191} 72.6		239.4
	χ^{90} 150.2		495.3
Er-E	χ^{294} 44.8	28.86	155.2
	χ^{191} 66.2		229.3
	χ^{90} 134.8		467.0

		Messwert	Analyse %Er	Ionenssuszept.
Er-J	χ^{293}	$45.7 \cdot 10^{-6}$	26.89	$169.9 \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^3 \text{g}^{-1}\text{)}$
	χ^{191}	65.8		245.0
	χ^{90}	130.0		483.4
Er-A	χ^{293}	46.7	28.66	162.9
	χ^{191}	67.6		235.8
	χ^{90}	137.5		479.7
Er-ZS	χ^{291}	48.2	28.78	167.4
	χ^{191}	71.4		248.0
	χ^{90}	151.0		524.8
Er-SSS	χ^{291}	47.2	30.11	157.0
	χ^{191}	69.5		230.8
	χ^{90}	142.0		471.6

Die diamagnetischen Suszeptibilitäten der APE sind etwa $0.5 \cdot 10^{-6}$ oder kleiner; sie können also hier ohne weiteres vernachlässigt werden.

Abschliessend seien noch einmal die Werte bei Zimmertemperatur zusammengefasst:

	$\chi^{291-4} \cdot 10^{-6} \text{ (cm}^3 \text{g}^{-1}\text{)}$	$\mu_{\text{eff}} \text{ (B.M.)}$
Er-B	162.7	8.16
Er-C	155.4	7.98
Er-P	172.1	8.45
Er-D	159.6	8.02
Er-E	155.2	7.93
Er-J	169.9	8.42
Er-A	162.9	8.19
Er-ZS	167.4	8.12
Er-SSS	157.0	7.95

Die Suszeptibilität des Erbiumoxyds beträgt bei Zimmertemperatur $199 \cdot 10^{-6}$ ⁽⁶⁹⁾, das magnetische Moment wird mit 9.3 B.M. angegeben ⁽⁴⁸⁾.

IV. Diskussion.

Die hier verwendete spektroskopische Methode, mit der sich, anhand des Absorptionsspektrums des Erdenions, die Zusammensetzung und die Stabilitätsbereiche von Komplexen von APE und anderen organischen Komplexbildnern mit Er, Nd und Ho eindeutig festlegen liessen, beruhte auf der Verfolgung der Bandenform, bzw. der Aufspaltungserscheinungen bestimmter Banden, im Gegensatz zu früheren Versuchen, die die Extinktionserhöhung als Kriterium für die Komplexbildung gelten liessen. Voraussetzung war bei der verwendeten Methode einmal, dass im Absorptionsspektrum des SE Ions bei Komplexbildung deutliche Veränderungen wahrzunehmen sein mussten. Weiter wurde die Annahme gemacht, dass während der Ausbildung, bzw. Umlagerung des Komplexes sich ändernde Aufspaltungen der Banden zu beobachten sein sollen, die bei Komplexbildnerunterschuss als Überlagerung des unveränderten Erdenspektrums mit dem Komplexspektrum und bei einem Umbau des Komplexes im Zuge von pH Änderungen als Überlagerung der Spektren zweier im Gleichgewicht vorliegender Komplexe zu deuten sind. Nach Ausbildung des Komplexes soll eine weitere Komplexbildnerzugabe keine Änderung der Aufspaltung mehr bewirken, ferner sollen die Aufspaltungen über einen gewissen pH Bereich, in dem nur ein bestimmter Komplex stabil ist, unverändert bleiben.

Zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung war voranzusetzen, dass bei dem pH Wert, bei dem die Untersuchung durchgeführt wird, nur ein einziger definierter Komplex existiert. Es mussten deshalb erst durch Veränderung des pH Wertes in einem SE-APE Gemisch mit APE Überschuss die pH Bereiche festgelegt werden, in denen sich die Aufspaltungen nicht verändern. Dann wurden in den so durch pH Werte begrenzten Stabilitätsbereichen die Mischungsverhältnisse variiert und die Komplexzusammensetzung ermittelt. Zur Beobachtung wurden die Banden herangezogen, die die stärksten Veränderungen bei Komplexbildung zeigten; dies waren im Falle des Er die Banden zwischen 540 und 510 m μ und zwischen 390 und 370 m μ . Beim Nd wurde die Bande beobachtet zwischen 590 und 560 m μ und beim Ho die Banden zwischen 560 und 530 m μ und zwischen 375 und 355 m μ .

Bei allen Komplexen des Er - mit Ausnahme des SSS Komplexes, bei dem die Verhältnisse infolge der ausserordentlich starken Extinktionserhöhung etwas undurchsichtig sind - ergaben sich deutlich

unterscheidbare Aufspaltungen, die die Stabilitätsbereiche und die Zusammensetzung der einzelnen Komplexe klar eingrenzen liessen. Der Komplexbildner A bildet einen 2:3 Komplex, D, E und J 1:1 Komplexe, die alle im sauren und alkalischen Gebiet beständig sind, während C, B und P unterschiedliche Komplexe im sauren und alkalischen Bereich aufweisen. Die Komplexbildner O, ZS und SSS ergaben dagegen stabile Komplexe nur im alkalischen Gebiet und zwar O im Mischungsverhältnis 1:1, ZS und SSS beim Verhältnis 2:3.

Eine ungestörte Sechserkoordination kann nicht bei allen untersuchten Komplexen angenommen werden. Bei den Komplexen der C, B und P, den Diaminotetraessigsäuren, ist die Sechserkoordination beim Mischungsverhältnis 1:1 durch die elektrovalenten und kovalenten Bindungen der Azetatgruppen und Aminostickstoffe gegeben. Beim Komplexbildner J, der Diäthylentriaminpentaessigsäure, bleibt beim Mischungsverhältnis 1:1 ebenfalls die Sechserkoordination erhalten, da sich aus sterischen Gründen die dritte Amino- und die fünfte Azetatgruppe nicht an der komplexen Bindung beteiligen. Die Struktur der Tetraazetatkomplexe war bereits früher mit Stuart-Briegleb'schen Kalotten demonstriert worden⁽¹²⁾; es zeigte sich dabei, dass sich Gebilde darstellen lassen, die eine nahezu oktaedrische Anordnung der Liganden zeigen oder mehr oder weniger modifiziert etwa derart, dass sich die vier Sauerstoffatome in einer Ebene über dem SE Ion anordnen, während die beiden Stickstoffatome auf einer darunterliegenden Ebene herantreten. Für den Fall der Diäthylentriaminpentaessigsäurebliebe ebenfalls eine derartige Anordnung erhalten. Der dritte Aminostickstoff, an dem die fünfte Azetatgruppe hängt, stellt zwischen zwei Äthylengruppen die Verbindung zwischen den beiden obenerwähnten, an der komplexen Bindung beteiligten Aminostickstoffen her und lässt sich, mit der Azetatgruppe traubenförmig abstehend, an der komplexen Bindung unbeteiligt, anordnen.- Bei den Komplexen der D und E wäre normalerweise ebenfalls eine Sechserkoordination anzunehmen; wie sich jedoch aus den folgenden magnetischen Messungen ergibt, beteiligen sich die Kettensauerstoffe an der Bindung, sodass hier mindestens eine mehr oder weniger gestörte Sechserkoordination vorliegt.

Die Komplexbildung der Nitrilotriessigsäure erfolgt im Verhältnis 2:3, wobei ebenfalls eine Sechserkoordination gewahrt sein dürfte. Die Bindung liesse sich so erklären, dass zwei Erden-

ionen von je einer Komplexbildnermolekel umgeben werden, während eine weitere Komplexbildnermolekel gleichzeitig von beiden Erden zur Bindung beansprucht wird. Schwarzenbach⁽⁸¹⁾ hält jedoch einen derartigen binuklearen Komplex nicht für möglich. Er stellt im Gegenteil die Behauptung auf, dass die Nitrilotriessigsäure mit dreiwertigen Kationen 1:1 und 1:2 Komplexe bildet. Dabei soll die Bildungskonstante K_{MA_2} um Grössenordnungen kleiner sein als K_{MA_1} , sodass Teilchen MA_2 bei Gegenwart von überschüssigem Metall nicht auftreten können. Diese Annahmen werden durch die doch recht eindeutigen spektroskopischen Messungen widerlegt. Die Spektrogramme zeigen eine kontinuierliche Ausbildung der Aufspaltungserscheinungen, die erst beim Verhältnis 1:1.5 einen Endwert erreichen und so einen 1:1 Komplex ausschliessen. Bei genügend grossem Komplexbildnerüberschuss, bei den vorliegenden Messungen wurde bis zum Mischungsverhältnis 1:4 beobachtet, hätte dann andererseits auch der von Schwarzenbach postulierte 1:2 Komplex in merklicher Konzentration vorliegen und sich durch die veränderte Symmetrie um das Erdenion an einer Änderung der Aufspaltungserscheinungen erkennen lassen müssen. Ein 1:1 und ein 1:2 Komplex mit der Nitrilotriessigsäure sind also deshalb auszuschliessen.

Ebenfalls auf die Sechserkoordination lässt das Mischungsverhältnis 2:3 beim Komplex der ZS schliessen, der nur im alkalischen Gebiet stabil ist. Offensichtlich wird hier die OH Gruppe mit an der Bindung beteiligt.- Der Komplexbildner O, die Oxyäthyläthylen-diamintriessigsäure, bildet ebenfalls nur einen alkalischen 1:1 Komplex, der darauf schliessen lässt, dass hierdurch Beteiligung der OH Gruppe an der komplexen Bindung im alkalischen Gebiet die Sechserkoordination wahrscheinlich ist.

Eine gewisse Ähnlichkeit der Aufspaltungen und gleichlaufende Verformungen sind bei den Komplexen mit P und C zu beobachten. Es liegt hier anscheinend das Phänomen vor, dass durch sterische Gegebenheiten ähnliche Komplexfelder entstehen, die sich in einer Ähnlichkeit der Aufspaltungen äussern. Nimmt man das obenerwähnte Kalottenmodell zu Hilfe, dann unterscheidet sich die Umhüllung des Erdenions durch die beiden Tetraessigsäuren nur darin, dass bei P die Verbindung zwischen den beiden Aminostickstoffen durch den Benzolring und bei C durch den Cyclohexanring, in beiden Fällen in ortho-Stellung, hergestellt wird. Es wird dadurch anscheinend

ein weitgehend übereinstimmendes Komplexfeld geschaffen.-Eine Ähnlichkeit der Aufspaltungsbilder der Komplexe der B und C war nicht festzustellen, obwohl sie nicht unwahrscheinlich war, da einmal die Verbindung zwischen den beiden Aminostickstoffen durch die C Atome der Äthylengruppe und im Falle der C durch die im ähnlichen Abstand befindlichen orthoständigen C Atome des Cyclohexanrings hergestellt wird⁽¹²⁾.

Eine gewisse Ähnlichkeit der Aufspaltungen ist weiterhin bei den Komplexen der E und D zu beobachten. Es handelt sich hier um Diaminotetraessigsäuren, die beide Äthersauerstoff, einmal ein und einmal zwei Atome, als Kettenglied zwischen den Aminostickstoffen aufweisen. Diese Äthersauerstoffe greifen jedoch, wie aus den später folgenden magnetischen Messungen hervorgeht, die für beide Komplexe eine aus dem Zusammenhang fallende grosse Suszeptibilitätserniedrigung ergeben, in die Sechserkoordination ein. Die erhöhte Ligandenanzahl führt zu einer veränderten Symmetrie und aus der anscheinend doch etwa gleichartigen Beeinflussung bei den beiden Komplexen resultiert eine gewisse Ähnlichkeit der Aufspaltungserscheinungen.

Ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Bandenverschiebung eines Komplexes und der Stabilitätskonstanten war nicht festzustellen, da durch die bei der Komplexbildung auftretende Aufspaltung kein mit dem Extinktionsmaximum der reinen Erdenbande vergleichbares definiertes Extinktionsmaximum der deformierten Komplexbande angenommen werden kann. Im allgemeinen ist jedoch bei Komplexbildung eine Rotverschiebung und eine Verbreiterung der gesamten Bande zu beobachten.

Am Komplex des Er mit Acetylaceton wurde die Beeinflussung der Bandenform durch verschiedene organische Lösungsmittel untersucht. In allen Lösungsmitteln war eine Verschiebung des Extinktionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen hin und eine starke Erhöhung der Bandenextinktion zu beobachten, die der grösseren Stabilität des Komplexes im nichtwässrigen Lösungsmittel zugeschrieben werden kann. Das Dipolmoment der Lösungsmittel lässt keine Beziehung zu der Grösse der Extinktionserhöhung und der Aufspaltung erkennen. CS_2 , CCl_4 und Benzol mit dem Dipolmoment 0 geben keine von den Lösungsmitteln mit einem Dipolmoment wie Methanol, Butanol, Toluol und Aceton verschiedenen Effekte.

Die Neodymkomplexe, die bereits früher Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen waren⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾, konnten ebenfalls durch Beobachtung der Aufspaltung eindeutig identifiziert werden. Bei den Komplexen der B liess sich ein im alkalischen Gebiet existierender 1:1 Komplex festlegen und ein über pH 12 wahrscheinlicher Komplex erkennen, während der Komplexbildner C einen im sauren und alkalischen und einen weiteren im stark alkalischen Gebiet beständigen 1:1 Komplex bildet.

Die bei den Holmiumkomplexen zu beobachtenden Aufspaltungen waren nicht so detailreich, wie die der Er und Nd Komplexe. Der Komplexbildner B lässt schwach einen im sauren und eindeutig einen im alkalischen Bereich stabilen 1:1 Komplex erkennen. Einen im sauren und alkalischen Gebiet beständigen 1:1 Komplex, sowie ein im stark alkalischen Bereich wahrscheinlicher Komplex ist beim Komplexbildner C zu beobachten.

Die Infrarotuntersuchungen der Erbiumkomplexe, die mittels der Kaliumbromidtechnik durchgeführt wurden, liessen keine Schlüsse auf die Stickstoff-Metall Bindung zu. Die dieser Bindung zukommende Schwingung lag ausserhalb des Kochsalzbereiches, über den das verwendete Spektralphotometer verfügte. Dagegen konnte die Verschiebung der Schwingung der C=O Gruppe der Carboxylgruppe beobachtet werden. Diese Schwingung war bereits im Zusammenhang mit Chelaten untersucht worden⁽¹⁸⁻²⁴⁾; dabei hatte sich ergeben, dass die Verschiebung der Frequenz als Kriterium für den Bindungscharakter angesehen werden kann. Je nachdem, ob die Bande mehr nach kürzeren oder grösseren Wellenlängen verschoben ist, kann die Bindung als im wesentlichen kovalent oder polar angenommen werden. Die untersuchten Komplexe zeigten die Verschiebung zum langwelligen Bereich hin, bestätigten also die Annahme eines vorwiegend polaren Charakters der Bindung des Metalls an die Carboxylgruppen.

Die Komplexitätskonstanten wurden nach der Methode von Wheelwright, Spedding und Schwarzenbach⁽⁷⁾ durch potentiometrische Titration einer im Gleichgewicht befindlichen Reaktion bestimmt, an der neben Er und der APE noch ein weiteres, eine komplexe Bindung eingehendes Metall (Cu) und ein Hilfskomplexbildner (tren) beteiligt sind. Wenn die übrigen Bildungskonstanten bekannt sind, lässt sich mit dem im Gleichgewicht gemessenen pH Wert direkt die Bildungskonstante des Erbiumkomplexes berechnen. Es ergaben sich

dabei Komplexitätskonstanten zwischen $10^{15.3}$ und $10^{20.2}$. Im Vergleich zu den bereits bekannten Werten der Nd Komplexe der gleichen APE⁽¹⁰⁾, die zwischen $10^{14.5}$ und $10^{17.0}$ liegen, ist hier eine beträchtliche Zunahme der Komplexstabilität zu verzeichnen.

Schwarzenbach und Gut⁽⁸¹⁾ hatten bei ihren Messungen an Komplexen einer ganzen Reihe von Lanthaniden mit den Komplexbildnern B, A und C ebenfalls eine im Gang der Lanthanidenreihe zunehmende Stabilität der Komplexe gefunden, wobei diese Zunahme jedoch nicht vollkommen gleichmässig erfolgt, sondern durch einen schwachen Knick beim Gadolinium gestört ist, der die SE praktisch in zwei Gruppen teilt. Wheelwright, Spedding und Schwarzenbach⁽⁷⁾ versuchten mit der Annahme, dass der Komplexbildner B in der ersten Gruppe sechszähnig, in der zweiten Gruppe jedoch fünfzähnig ist, diesen Effekt zu erklären. Es ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, dass sich die Koordinationszahl abrupt ändert, wenn eine bestimmte kritische Grösse des Kation erreicht ist. Eine wahrscheinlichere Erklärung lässt sich für die Zunahme der Komplexitätskonstante aus sterischen Gegebenheiten ableiten, wenn man wieder das oben erwähnte Kalottenmodell betrachtet. Die zunehmende Abnahme der Ionengrösse im Gang der Lanthanidenreihe erlaubt ein zunehmend besseres Umfassen des Erdenions durch den Komplexbildner, wobei für die Umfassung im Sinne der Modellvorstellung sowohl die elektrovalenten als auch die kovalenten Bindungsanteile in Betracht kommen sollen. Wie aus früheren Messungen hervorgeht, ist die Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität, die einen Rückschluss auf kovalente Bindungsanteile zulässt, bei den Nd Komplexen prozentuell kleiner als bei den hier untersuchten Er Komplexen. Es wird daher die Annahme gerechtfertigt, dass bei Verkleinerung des Ionenradius neben den elektrovalenten auch die kovalenten Bindungsanteile an einer bildmässig vorstellbaren besseren Umfassung des Zentralions beteiligt sind, die eine ungestörtere Symmetrie ermöglicht. Grössere Ionenradien können dagegen eine gewisse Störung der Symmetrie oder Verzerrung des Feldes und dadurch eine geringere Stabilität des Komplexes bedingen.

Durch magnetische Messungen mittels einer Modifikation der Gouy-Methode wurden die paramagnetischen Suszeptibilitäten der Er Komplexe der APE gemessen. Die Suszeptibilitätsmessungen wurden in den pH Bereichen und unter den Mischungsverhältnissen durchge-

führt, in denen nach den vorausgegangenen spektroskopischen Untersuchungen definierte Komplexe existierten. Es ergab sich dabei in allen Fällen eine Abnahme der Ionenssuszeptibilität, die bei Zimmertemperatur gegenüber der Suszeptibilität des Oxyds von $199 \cdot 10^{-6}$ (69 maximal bis zu $44 \cdot 10^{-6}$ betragen kann. Analog erniedrigt sich das effektive magnetische Moment von 9.3 Bohr'schen Magnetonen für das Oxyd⁽⁴⁸⁾ auf minimal 7.9 B.M.. Für diese Suszeptibilitätserniedrigung mussten drei Momente in Erwägung gezogen werden: der Einfluss von Gitterfeldern, eine Erhöhung des Diamagnetismus und eine echte Erniedrigung des Paramagnetismus.

Eine Beeinflussung der für den Paramagnetismus verantwortlichen ungepaarten Elektronen des 4f Niveaus in diesem Ausmasse durch Gitterfelder war wenig wahrscheinlich, nach den bei rein elektrovalenter Bindung wenig veränderlichen Spektren. Die Ionenverbindungen der SE müssten sonst durch den Starck-Effekt eine grosse Beeinflussung des Spektrums zeigen. Ein weiteres Kriterium dafür gibt das Weiss'sche Gesetz $\chi = \text{const.} / (T + \Delta)$ mit der Weiss'schen Konstante Δ , mit der die gegenseitige Beeinflussung der Elementarmagnete oder Molekularmagnetfelder berücksichtigt wird. Die Weiss'sche Konstante, die sich aus dem Diagramm $1/\chi - T$ ergibt, müsste sich eindeutig ändern, wenn die Beeinflussung durch Gitterfelder zutreffen würde; sie bleibt jedoch für alle Verbindungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Ferner ergaben sich, wie bei den Komplexen des Nd gezeigt wurde⁽¹⁰⁾, auch in Lösung die gleichen magnetischen Effekte.

Eine Erhöhung des Diamagnetismus der Komplexbildner, die bei Molekülvergrösserung eintreten kann und die den gleichen Effekt ergeben würde, ist ebenfalls auszuschalten, da der Diamagnetismus der verwendeten Komplexbildner etwa $0.5 \cdot 10^{-6}$ beträgt und so nicht für die beobachtete Erniedrigung von bis zu $44 \cdot 10^{-6}$ in Betracht kommen kann. Diese Möglichkeit wird weiterhin durch die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeschaltet, da ein auf Diamagnetismus beruhender Effekt temperaturunabhängig sein müsste.

Es ist deshalb eine echte Erniedrigung des Paramagnetismus anzunehmen, die auf einer Kompensation ungepaarter Quantenzustände der Elektronen der 4f Schale durch die einsamen Elektronenpaare der Aminostickstoffe beruhen. Die grösste Suszeptibilitätserniedrigung zeigt der Komplex der C, die kleinste der der P. Es dürfte

hier offensichtlich das konjugierte System des Benzolrings, das sich als Elektronenacceptor auswirkt, eine geringere Elektronendichte an den beiden Aminostickstoffen und dadurch eine schwächere Bindung an das Erdenion bewirken. Durch Vergleich mit den Komplexitätskonstanten lässt sich sagen, dass eine starke Suszeptibilitätserniedrigung auf einen grossen kovalenten Bindungsanteil und auf eine grosse Stabilität des Komplexes schliessen lässt.

Es tritt in diesem Zusammenhang die Frage nach der Zuordnung der Komplexe auf. Seit der Begründung der Koordinationslehre durch Werner haben sich zahlreiche Forscher mit der Frage nach den Bindungsverhältnissen der Komplexe befasst. Die von Werner⁽⁸²⁾ selbst geschaffenen Begriffe der Haupt- und Nebenvalenz hatten zunächst mehr formalen Charakter, und die Koordinationslehre beschränkte sich darauf, stereochemische Aussagen zu machen, die auf der Koordinationszahl basierten. Die Weiterentwicklung führte dann zur Einteilung der Komplexverbindungen durch Konzeption zweier Grenztypen, nämlich der sogenannten schwachen oder Normalkomplexe und der starken Komplexe, die nach Biltz auch Durchdringungskomplexe genannt werden. Erstere sollten im wesentlichen Ionencharakter besitzen und durch normales magnetisches Verhalten gekennzeichnet sein, während in den Durchdringungskomplexen vorwiegend kovalente Elektronenpaarbindungen zwischen Zentralion und Liganden vorliegen und sie reduzierten Paramagnetismus bzw. Diamagnetismus aufweisen sollten. Die hier behandelten Komplexe der APE wären nach diesem Schema in keine der beiden Klassen ausschliesslich einzuteilen, sondern auf Grund der teils elektrovalenten, teils kovalenten Bindungen zwischen beide Gruppen zu stellen, wobei die Suszeptibilitätsabnahme einen Rückschluss auf die Grösse des kovalenten Bindungsanteils zulässt. Diese Auffassung von einer Korrespondenz zwischen Bindungstyp, magnetischem Verhalten und Komplexstärke wird besonders durch die theoretischen Vorstellungen von Pauling gestützt, nach denen man das magnetische Verhalten als schlüssiges Kriterium für den Bindungszustand ansieht.

Neuere Untersuchungen⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾ jedoch lehnen das magnetische Moment als Kriterium für die Unterscheidung zwischen elektrovalenter und kovalenter Bindung ab. Sie betrachten die Begriffe Kovalenz und Elektrovalenz nicht als streng alternativ und versuchen die Eigenschaften von Komplexverbindungen von zwei anscheinend konträren

Modellen aus zu klären, einmal vom kovalenten Modell von Pauling aus und zum anderen basierend auf dem elektrostatischen Modell von Kossel⁽⁸⁵⁾ und Magnus⁽⁸⁶⁾. Nach Pauling sollen in typischen Komplexionen zwischen dem Zentralion und den Liganden Elektronenpaarbindungen auftreten. Von den Liganden wird eine entsprechende Anzahl von Elektronen an das Zentralion überführt, welche dann mit den an den Liganden zurückgebliebenen, nun einzelnen Elektronen kovalente Bindungen eingehen. Die der Pauling'schen Annahme konträre Theorie von Kossel und Magnus stellt im elektrostatischen Modell die Komplexbestandteile als nicht durchdringbare Kugeln dar und charakterisiert die Art ihrer Wechselwirkung durch Ladungen bzw. elektrische Dipole, die man sich im Mittelpunkt der betreffenden Gebilde ruhend vorzustellen hat. Untersucht werden die Veränderungen, die das Elektronensystem des Zentralions unter dem Einfluss der von den Liganden erzeugten Felder erfährt, wobei allerdings die Ausdrücke elektrovalent und kovalent nicht verwendet werden. Gerät das Zentralion beim Einbau in einen Komplex unter den Einfluss der Ligandenfelder, dann wird der Bewegungszustand seiner Elektronenhülle verändert und dadurch auch das Termsystem des ursprünglich freien Ions, wobei Termverschiebungen und Term aufspaltungen auftreten können. Das anomale magnetische Verhalten lässt sich allerdings von der elektrostatischen Theorie her schlecht erklären. - Aus der Betrachtung dieser beiden Theorien resultiert die Annahme, dass eindeutige Rückschlüsse aus physikalischen Eigenschaften auf die Bindungsart nicht möglich seien, dass sich also auch aus dem magnetischen Verhalten einer Komplexverbindung keine exakte Unterscheidung zwischen elektrovalenter und kovalenter Bindung vornehmen lassen soll. Orgel⁽⁸⁷⁾ stellte die Behauptung auf, dass das magnetische Moment eher dazu verwendet werden kann anzugeben, ob der kovalente Charakter einer Bindung einen bestimmten Grenzwert überschritten hat, der für jedes Metallion verschieden ist.

Trägt man die Komplexitätskonstanten gegen die Ionenssuszeptibilitäten auf (Abb. 37), so liegen die Komplexe der B, C, P und J auf einer Geraden, und zwar wächst die Komplexitätskonstante mit abnehmender Suszeptibilität. Dies lässt sich so verstehen, dass die von den einsamen Elektronenpaaren der Aminostickstoffe ausgehenden kovalenten Bindungen sowohl zur Erniedrigung des Paramagnetismus,

durch Kompensation ungepaarter Quantenzustände der 4f Schale, als auch zur Verfestigung der Bindung an das Erdenion beitragen. Die Komplexe der E und D fügen sich jedoch nicht in diesen Zusammenhang

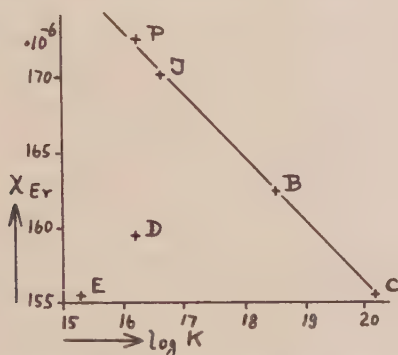


Abb. 37;

ein. Dieser Effekt lässt sich, wie bereits erwähnt, darauf zurückführen, dass die freien Elektronenpaare des Kettensauerstoffs, den E und D im Gegensatz zu den anderen APE aufweisen, an der kovalenten Bindung beteiligt sind und so auch den Bindungscharakter verändern. Der kovalente Bindungsanteil ist zwar verstärkt, die erhöhte Ligandenzahl führt jedoch zu einer veränderten Symmetrie. Die dadurch bedingten Entropieunterschiede beeinflussen die freie Energie der ganzen Molekel, von der die Stabilität des Komplexes abhängt. Man kann also den für die anderen Komplexe vorhandenen Zusammenhang zwischen Suszeptibilitätsabnahme bzw. kovalentem Bindungsanteil einerseits und Komplexitätskonstante andererseits nicht auf diese beiden Verbindungen ausdehnen, muss also unterscheiden zwischen Komplexen mit APE, bei denen nur die Carboxyl- und Amino-Gruppen an der Bindung beteiligt sind und anderen, bei denen der Bindungscharakter durch weitere Atomgruppen beeinflusst wird. Für Komplexe des gleichen Bindungstyps lässt sich jedoch, wie gezeigt wurde, ein linearer Zusammenhang zwischen Suszeptibilitätsabnahme bzw. kovalentem Bindungsanteil und Komplexitätskonstante erkennen.

V. Zusammenfassung.

Mittels einer spektroskopischen Methode gelang es die Stabilitätsbereiche und die Zusammensetzung von Komplexen einiger Lanthaniden mit Aminopolyessigsäuren und anderen organischen Komplexbildnern zu ermitteln, wobei zum Erkennen des Bindungszustandes die Veränderungen im Absorptionsspektrum des Metalles in Lösung verwendet wurden. Beim Ausbilden der komplexen Bindung lassen sich definierte Aufspaltungen an den Banden beobachten, die innerhalb eines mehr oder weniger breiten pH Bereiches und von einem bestimmten Mischungsverhältnis ab unverändert bleiben. Dieses Gleichbleiben der Aufspaltungserscheinungen lässt die Existenz eines bestimmten Komplexes annehmen. Bei gleichem Komplexbildner und Mischungsverhältnis können teilweise bei verschiedenen pH Werten zwei unterschiedliche stabile Bandenaufspaltungen beobachtet werden, die auf die Existenz zweier verschiedener Komplexe hinweisen. Sich ändernde Aufspaltungen der Banden lassen sich als Überlagerung des Erdenspektrums mit dem Komplexspektrum - bei Komplexbildnerunterschuss - und als Überlagerung der Spektren zweier im Gleichgewicht in Lösung vorliegender Komplexe - bei pH Änderung - deuten. Mit Tetraessigsäuren als Komplexbildner waren nur 1:1 Komplexe festzustellen, während die Nitrilotriessigsäure einen 2:3 Komplex aufwies. Bei der Diäthylentriaminpentaessigsäure liess sich die Annahme bekräftigen, dass aus sterischen Gründen die einzelstehende fünfte Azetatgruppe an der Bindung nicht beteiligt ist. Die Komplexbildner O und ZS bilden Komplexe nur im alkalischen Gebiet, in dem zur Erhaltung der Sechserkoordination die Hydroxylgruppe mit zur komplexen Bindung herangezogen wird.

Der Einfluss verschiedener organischer Lösungsmittel auf das Absorptionsspektrum des Erbium-Acetylacetonkomplexes liess keinen Zusammenhang mit dem Dipolmoment der Lösungsmittel erkennen; es ergab sich lediglich in allen Fällen eine ausnehmend starke Erhöhung der Bandenextinktion, die sich durch die grössere Stabilität der Komplexe in nichtwässrigen Lösungsmitteln erklären lässt.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie Rückschlüsse auf die Art der Stickstoff-Metall Bindung zu ziehen war nicht möglich, da diese Schwingung ausserhalb des zur Verfügung stehenden Kochsalzgebietes lag. Die Verlagerung der der C=O Bindung der Carboxylgruppe zuzuordnenden Schwingung gibt jedoch einige Auskunft über

den polaren oder kovalenten Charakter der Bindung der Carboxylgruppe.

In den spektroskopisch festgelegten Stabilitätsbereichen der einzelnen Komplexe wurden dann mittels potentiometrischer Titration die Komplexitätskonstanten der Komplexe des Erbiums mit den APE bestimmt. Bei dieser Methode wird das Gleichgewicht einer Austauschreaktion benützt, an der neben dem Er und der APE noch ein Hilfskomplexbildner und ein Hilfsmetall beteiligt sind. Es ergaben sich hierbei Werte für die Komplexitätskonstanten zwischen $10^{15.3}$ und $10^{20.2}$.

Nachdem Zusammensetzung, Stabilitätsbereiche und Stabilitätskonstanten der verschiedenen APE Komplexe bekannt waren, wurde versucht, Aussagen über Grösse und Art des kovalenten Bindungsanteils zu machen. Hierzu wurden Messungen des Paramagnetismus' verwendet. Die kovalente Bindung bedingt bei den SE durch das Eingreifen der Liganden in die 4f Schale des Erdenions eine Inanspruchnahme der ungepaarten Elektronen des SE Ions, die für dessen starken Paramagnetismus verantwortlich sind und verursacht so eine Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität. Eine Erhöhung des Diamagnetismus des Komplexbildners bei Komplexbildung oder eine Beeinflussung der 4f Elektronen durch Gitterfelder, die ebenfalls die beobachtete Erniedrigung der paramagnetischen Suszeptibilität bewirken würden, können ausgeschlossen werden, sodass eine echte Erniedrigung des Paramagnetismus' anzunehmen ist. Bei Komplexen des gleichen Bindungstyps, bei denen nur die Carboxylgruppen und die Aminostickstoffe an der komplexen Bindung beteiligt sind, lässt sich ein linearer Zusammenhang erkennen zwischen der Erniedrigung der paramagnetischen Suszeptibilität bzw. der Erniedrigung der Magnetonzahl, also der Grösse des kovalenten Bindungsanteils und den Komplexitätskonstanten, und zwar steigt mit wachsender Komplexitätskonstante die Abnahme der Suszeptibilität. Komplexe, bei denen der Komplexbildner als Zettenglied zwischen den Aminostickstoffen zusätzlich noch Äthersauerstoff besitzt, der ebenfalls in die komplexe Bindung eingreift und dadurch die Symmetrie verändert, lassen sich dagegen erwartungsgemäss nicht in den festgestellten Zusammenhang einordnen.

VI. Literatur.

- 1) Urbach, Phys. Z. 22, 114 (1921)
- 2) Laporte, Phys. Rev. 35, 130 (1931)
- 3) Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acte seit 1945
- 4) Holleck, Eckardt, Z.f.Elektrochem. 59, 202 (1955)
- 5) Holleck, Eckardt, Z. f. Naturforsch. 8a, 10, 660 (1955)
- 6) Eckardt, Diss. Freiburg 1954
- 7) Wheelwright, Spedding, Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc. 75, 4196 (1953)
- 8) Holleck, Österr.Chem.Z. 60, 65(1959)
- 9) Holleck, Liebold, Naturwiss. 43, 249(1956); 44, 582(1957)
- 10) Liebold, Diss. Freiburg 1958
- 11) Stewart, Kato, Anal. Chem. 30, 165 (1958)
- 12) Holleck, Eckardt, Z. Naturforsch. 9b, 274, (1954)
- 13) Morgan, Drew, J. Chem. Soc. London 119, 1058 (1921)
- 14) Seehof, J. Chem. Soc. 74, 3960 (1951)
- 15) Radvitchitch, Compt. rend. 204, 1469 (1937); 206, 335(1939)
- 16) Freyman, Compt. rend. 211, 785 (1940)
- 17) Grinberg, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen;
- 18) Sawyer, Paulsen, J. Am. Chem. Soc. 80, 1597 (1958)
- 19) Sawyer, Paulsen, J. Am. Chem. Soc. 81, 816 (1959)
- 20) Morris, Busch, J. Am. Chem. Soc. 78, 5178 (1956)
- 21) Busch, Bailar, J. Am. Chem. Soc. 75, 716 (1953)
- 22) Busch, Bailar, J. Am. Chem. Soc. 78, 716 (1956)
- 23) Kirschner, J. Am. Chem. Soc. 78, 2372 (1956)
- 24) Mecke, Lippert, Z. f. Elektrochem. 55, 366 (1951)
- 25) Schubert, J. Phys. Coll. Chem. 52, 340 (1948)
- 26) Schubert, Richter, J. Phys. Coll. Chem. 52, 350 (1948)
- 27) Schubert, Richter, J. Am. Chem. Soc. 70, 4259 (1948)
- 28) Riley, Gallafent, J. Chem Soc. 1931, 2029
- 29) Bjerrum, Nielsen, Acta Chem. Scand. 2, 297 (1948)
- 30) Lingand, Chem. Rev. 291 (1941)
- 31) Keefer, J. Am. Chem. Soc. 62, 2951 (1940)
- 32) Keefer, "- 63, 689 (1941)
- 33) Keefer, "- 63, 3504 (1941)
- 34) Keefer, "- 70, 476 (1948)
- 35) Taube, J. Am. Chem. Soc. 69, 1418 (1947)
- 36) Taube, "- 70, 1216 (1948)
- 37) Taube, "- 70, 3928 (1948)
- 38) Siddhanta, J. Indian Chem. Soc. 25, 579 (1948)
- 39) Monnier, Chouteau, Arch. Sci. physiol. 1, 401 (1947)
- 40) Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Stuttgt. 1956
- 42) Brunisholz, Helv. Chim. Acta 37, 1546 (1954)
- 43) Martell, Calvin Chemie der Metallchelatverbindungen, Verlag Chemie 1958
- 44) Langevin, J. Ph. s. 4, 678 (1905)
- 45) Langevin, Ann. Chim. Phys. 5, 70 (1905)
- 46) Pascal, Ann. Chim. Phys. 19, 5 (1910)
- 47) Pascal, Compt. rend. 147, 56, 242 (1908)
- 48) Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibility, Oxford University Press 1951
- 49) Rosenbohm, Z. phys. Chem. 93, 693 (1919)
- 50) Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1391 (1931)
- 51) Van Vleck, J. Chem. Phys. 3, 807 (1925)
- 52) Bates, Modern Magnetism, Cambridge University Press 1951
- 53) Klemm, Magnetochemie, Akad. Verlagsges. Leipzig 1936

- 54) Stoner, Magnetism and Matter, Methuen Company, London 1934
- 55) Gorter, Arch. du Musée Teylor 7, 183 (1922)
- 56) Cabrera, Le Magnetism, Vol. III, Strasbourg Congress 1939
- 57) Decker, Ann. Physik 79, 324 (1926)
- 58) Selwood, J. Am. Chem. Soc. 53, 1799 (1931)
- 59) Dupuoy, Compt. rend. 202, 646 (1936)
- 60) Douglas, Yost, J. Chem. Phys. 17, 1345 (1949); 18, 1687 (1950)
- 61) Woltjer, Onnes, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 26, 626 (1923)
- 62) Zernicke, James, J. Am. Chem. Soc. 48, 2827 (1926)
- 63) Haas, Wiersma, Capel, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 32, 739 (1929)
- 64) Kürti, Z. phys. Chem. 20, 305 (1933)
- 65) Jackson, Proc. Phys. Soc. (London) 48, 741 (1936)
- 66) Jackson, Proc. Phys. Soc. (London) A 170, 266 (1939)
- 67) Cabrera, J. Phys. Radium 9, 209 (1938)
- 68) Cabrera, J. Chim. Phys. 36, 237 (1939)
- 69) Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers New York 1956
- 70) Velayos, Annales soc. espan. fis. quim. 35, 207 (1937)
- 71) Sucksmith, Phil. Mag. 14, 1115 (1932)
- 72) Trapnell, Selwood, Nature 169, 840 (1952)
- 73) Gouy, Compt. rend. 109, 935 (1889)
- 74) Hilal, Fredericks, J. Chem. Soc. 785 (1954)
- 75) Sucksmith, Phil. Mag. 8, 158 (1929)
- 76) Quincke, Ann. Phys. 24, 347 (1885)
- 77) Faraday, Experimental Researches, Vol. III (1853)
- 78) Foex, Ann. Phys. 16, 147 (1921)
- 79) Chêneveau, Phil. Mag. 20, 357 (1910)
- 80) Finkelburg, Atomphysik, Springer 1958
- 81) Schwarzenbach, Gut, Helv. Chim. Acta 39, 1589 (1956)
- 82) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, Braunschweig 1923
- 83) Hartmann, Schläfer, Ang. Chem. 70, 6, (1958)
- 84) Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Springer 1956
- 85) Kossel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 26, 314 (1920)
- 86) Magnus, Z. anorg. allgem. Chem. 124, 289 (1922)
- 87) Orgel, J. Chem. Soc. 1952, 4756

Danken möchte ich an dieser Stelle vor allem meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Ludwig Holleck, für die bei der Ausführung dieser Arbeit erhaltene Unterstützung durch fördernde Kritik und wertvolle Hinweise.

Ferner möchte ich Herrn F.W. Schroeder der Firma Beckman Instrumente danken, der die Durchführung der Arbeit in der Applikationsabteilung dieser Firma möglich machte.

Dankend erwähnen möchte ich besonders Herrn Prof. Dr. G. Joos der TH München, der durch sein interessiertes Entgegenkommen die Suszeptibilitätsmessungen ermöglichte.

Der grösste Teil der verwendeten Komplexbildner wurde von der Firma Geigy zur Verfügung gestellt, wofür hier ebenfalls gedankt sei.

Am 16. April 1929 wurde ich in Bayreuth als Sohn des Stadtamtmanns Hans Sölla und seiner Ehefrau Marie, geb. Eltmann, geboren. Von 1935 bis 1939 besuchte ich in Bayreuth die Volksschule und trat 1939 in die Oberschule Bayreuth über. Ende 1944 wurde ich zur vormilitärischen Ausbildung eingezogen und kehrte nach kurzer Gefangenschaft im Sommer 1945 wieder nach Bayreuth zurück. Im Winter 1945 trat ich dort wieder in die Oberrealschule ein und legte an dieser Anstalt im Juli 1948 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1949/50 begann ich mit dem Chemiestudium am Chemischen Institut der Hochschule Bamberg, und legte dort vor einer Staatlichen Prüfungskommission 1956 die Diplomprüfung ab. Unter Anleitung von Prof. Dr. Holleck umfasste meine Diplomarbeit spektroskopische Untersuchungen an Lanthanidenkomplexen.- Im Herbst 1956 begann ich meine berufliche Tätigkeit in der Exportabteilung der Firma Beckman Instruments GmbH in München. Bei Halbtagsbeschäftigung führte ich im Applikationslabor dieser Firma meine Dissertation, ebenfalls bei Prof. Dr. Holleck, über die Bindungsverhältnisse bei Erbiumkomplexen durch.

